











# ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK  
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

HERAUSGEGEBEN VON

M. J. BUERGER · F. LAVES

G. MENZER · I. N. STRANSKI

BAND 116

Mit 187 Abbildungen im Text



FRANKFURT AM MAIN 1961  
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT

PRINTED IN GERMANY



# Inhaltsverzeichnis des 116. Bandes

## Heft 1 und 2

Ausgegeben im November 1961

|   |     |
|---|-----|
| <i>G. S. Pawley</i> (Cambridge, England), Symmetry and antisymmetry of irregular tetrahedra in a non-lattice array. (With 3 figures) . . . .  | 1   |
| <i>Rolf Lacmann</i> (Berlin-Dahlem), Über die Kristallisation auf Unterlagen. Die Keimbildungsarbeiten. (Mit 2 Abbildungen im Text) . . . . .   | 13  |
| <i>Karl Fischer</i> und <i>Theo Hahn</i> (Frankfurt), Untergrundkorrektur für Einkristall-Zählrohr-Diffraktometer. (Mit 6 Abbildungen im Text) . .  | 27  |
| <i>Franz-Jörg Eckhardt</i> (Hannover), Über die Anwendung von Ultramikrotomschnitten bei der elektronenoptischen Untersuchung von Tonen. (Mit 8 Abbildungen im Text) . . . . .  | 36  |
| <i>Werner Hase</i> und <i>Karlheinz Kleinstück</i> (Dresden), Der Einfluß der Totalreflexion an den Kollimator-Lamellen auf Neutronen-Pulverdiagramme. (Mit 3 Abbildungen im Text) . . . . .  | 48  |
| <i>W. Schreyer</i> und <i>J. F. Schairer</i> (Washington), Metastable solid solutions with quartz-type structures on the join $\text{SiO}_2\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ . (With 6 figures)  | 60  |
| <i>Abraham Hoffer</i> (Chicago), Low quartz. On the geometry of its structure framework in terms of the directed bond. (With 6 figures) . . . . .   | 83  |
| <i>D. W. Jones</i> und <i>D. W. J. Cruickshank</i> (Leeds, England), The crystal structures of two calcium orthophosphates: $\text{CaHPO}_4$ and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (With 3 figures) . . . . . | 101 |
| <i>W. Kleber</i> und <i>H.-D. Witzke</i> (Berlin), Über Züchtung und Morphologie von AlN-Einkristallen. (Mit 4 Abbildungen im Text) . . . . .   | 126 |
| <i>J. A. Kohn</i> und <i>D. W. Eckart</i> (Fort Monmouth, New Jersey), $\gamma$ $\text{AlB}_{12}$ , a new structure, and its relation to $\alpha$ $\text{AlB}_{12}$ as shown by twinned space groups. (With 7 figures) . . . . .            | 134 |
| <i>S. W. Kennedy</i> und <i>J. H. Patterson</i> (Adelaide), Structural study of thallos nitrate III. (With 1 figure) . . . . .  | 143 |
| <i>Shashanka S. Mitra</i> (Toronto), Factor group analysis of a crystal containing linear groups . . . . .  | 149 |

## Kurze Originalmitteilung

|  |     |
|--|-----|
| <i>Edoardo Frasson</i> und <i>Carlo Panattoni</i> (Padova), Tetrahedral coordination of the bis-N-butylsalicylaldimine complexes of bivalent Zn and Co. (With 3 figures) . . . . . | 154 |
| Buchbesprechung . . . . .  | 157 |
| International Union of Crystallography: World List of Crystallographic Computing Programs . . . . .  | 159 |

## Heft 3 bis 6

Ausgegeben im Dezember 1961

|  |     |
|--|-----|
| <i>K. Plieth</i> und <i>G. Ruban</i> (Berlin), Röntgenographische Kristallstrukturanalyse von <i>p, p'</i> -Dichlordiphenylamin. (Mit 8 Abbildungen im Text)     | 161 |
| <i>H. U. Bambauer</i> , <i>G. O. Brunner</i> und <i>F. Laves</i> (Zürich), Beobachtungen über Lamellenbau an Bergkristallen. (Mit 7 Abbildungen im Text) . . . . | 173 |
| <i>E. Subramanian</i> (Madras), Symmetry of vector shift superposition diagrams  | 182 |



|  |     |
|--|-----|
| <i>Horst-Udo Lenné</i> (Ludwigshafen), Die Böhmit-Entwässerung, verfolgt mit einer neuen Röntgenheizkamera. (Mit 12 Abbildungen im Text) . . .   | 190 |
| <i>H. R. Oswald</i> (Bern), Über natürlichen und künstlichen Gerhardtit. (Mit 1 Abbildung im Text) . . . . .   | 210 |
| <i>Carl W. F. T. Pistorius</i> (Pretoria), Polymorphism in the anhydrous sulphates of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn to 140,000 bars and 750°C. (With 15 figures) . . . . .   | 220 |
| <i>R. F. Entwistle</i> and <i>J. Iball</i> (Dundee, Scotland), The crystal and molecular structure of 1:2-cyclopentenophenanthrene. (With 8 figures) . . .   | 251 |
| <i>F. P. Glasser</i> and <i>L. S. Dent Glasser</i> (Old Aberdeen, Scotland) Crystallographic study of $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ . . . . .   | 263 |
| <i>Bror Strandberg</i> , <i>Ingvar Lindqvist</i> and <i>Robert Rosenstein</i> (Uppsala), The crystal structure of copper(II)monoglycylglycine trihydrate $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONCH}_2\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . (With 15 figures) . . . . . | 266 |
| <i>H. J. Berthold</i> (Mainz), Die Kristallstruktur des Perchlordimethyltrisulfids $\text{Cl}_3\text{C}-\text{S}_3-\text{CCl}_3$ . (Mit 11 Abbildungen im Text) . . . . .  | 290 |
| <i>S. Raman</i> and <i>William N. Lipscomb</i> (Cambridge, Mass.), Two classes of functions for the location of heavy atoms and for solution of crystal structures . . . . .   | 314 |
| <i>Wolfram Gissler</i> , <i>Christian Reinsch</i> , <i>Tasso Springer</i> und <i>Werner Wiedemann</i> (München), Untersuchung des Neutronenstreuquerschnittes von schwerem Eis in der Umgebung der Braggschen Grenzwellenlänge. (Mit 6 Abbildungen im Text) . . . . .        | 328 |
| <i>Janusz Leciejewicz</i> (Warsaw), The crystal structure of tellurium dioxide. A redetermination by neutron diffraction. (With 2 figures) . . . . .   | 345 |
| <i>M. Käss</i> und <i>S. Magun</i> (Stuttgart), Zur Überhitzung am Phasenübergang fest-flüssig. (Mit 8 Abbildungen im Text) . . . . .  | 354 |
| <i>Siegfried Haussühl</i> (Tübingen), Kristallographie der Alaune I. (Mit 1 Abbildung im Text) . . . . .   | 371 |
| <i>R. Sadanaga</i> and <i>Y. Takéuchi</i> (Tokyo), Polysynthetic twinning of micas. (With 9 figures) . . . . .   | 406 |
| <i>M. J. Buerger</i> (Cambridge, Mass.), Image sets. (With 27 figures) . . . .   | 430 |
| <i>J. P. G. Richards</i> (Cardiff, Wales), The crystal structure of the potassium salt of <i>o</i> -nitrophenol hemihydrate. (With 5 figures) . . . . .  | 468 |

#### Kurze Originalmitteilungen

|  |     |
|--|-----|
| <i>Howard T. Evans, Jr.</i> (Washington), X-ray diffraction intensities for haggite and doloresite . . . . .   | 482 |
| <i>Hans Gunther Heide</i> (Berlin-Dahlem), Bemerkung zu der Arbeit von E. Kordes: „Berechnung der Ionenradien allein aus den Ionenabständen“ . . . . . | 484 |
| Buchbesprechung . . . . .  | 485 |
| Erratum . . . . .  | 486 |
| Autorenregister zu Band 116 . . . . .  | 487 |
| Sachregister zu Band 116 . . . . .   | 488 |



## Symmetry and antisymmetry of irregular tetrahedra in a non-lattice array

By G. S. PAWLEY

Crystallographic Laboratory, Cavendish Laboratory, Cambridge, England

With 3 figures

(Received November 20, 1960)

### Auszug

Für die Symmetrieeoperationen einer Anordnung von nichtregulären Tetraedern von einer Art und von zwei Arten werden Gruppentabellen für isotrope und nematische Phasen gegeben. Die zwei Arten sind als schwarz und weiß bezeichnet. Alle Untergruppen sind numeriert auf Grund gruppentheoretischer Betrachtungen, die auch auf die Symmetrie- und Antisymmetrie-Gruppen der smektischen Phasen angewandt werden.

### Abstract

Group tables are given for the symmetry operations for an array of irregular tetrahedra of one and of two types, in the isotropic and nematic stases. The two types are coloured black and white. All the subgroups are enumerated by group-theory considerations. These considerations are then applied to the symmetry and antisymmetry groups of the smectic stasis.

### Introduction

The symmetry of the arrangement of molecules in a liquid or a liquid crystal was considered by HERMANN<sup>1</sup> and reviewed recently by ROBINSON<sup>2</sup>. The symmetry can best be visualized by considering the arrangement of congruent irregular tetrahedra, each of which represents one molecule.

Since COCHRAN<sup>3</sup> reintroduced the antisymmetry operation into the plane space groups, antisymmetry and colour-symmetry have been introduced into most symmetry groups. The plane groups were first

<sup>1</sup> C. HERMANN, Die Symmetriegruppen der amorphen und mesomorphen Phasen. *Z. Kristallogr.* **79** (1931) 186—221.

<sup>2</sup> C. ROBINSON, Liquid-crystalline structures in solutions of a polypeptide. *Trans. Faraday Soc.* **52** (1956) 571—592.

<sup>3</sup> W. COCHRAN, The symmetry of real periodic two-dimensional functions. *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 630—633.

considered by ALEXANDER and HERRMANN<sup>4</sup> in connection with liquid crystals and developed by them<sup>5</sup> and by WEBER<sup>6</sup>. The space groups have been considered by BELOV<sup>7</sup> *et al.* and the symmetry groups of the isotropic and nematic stases<sup>8</sup> by SHUBNIKOV<sup>9</sup>, but those of the smectic stasis have yet to be considered.

It is the purpose of this present paper to enumerate the symmetry and antisymmetry properties of the isotropic, nematic and smectic stases where in the last the axes of the molecules are considered parallel to the  $\infty$ -fold axis (see later). As none of the symmetry operations here discussed are of higher than second order, colour symmetry has been excluded from consideration. The nematic-cholesteric stasis is not considered as it is still not yet fully understood<sup>2</sup>. To avoid the laborious procedure of enumeration by trial and elimination<sup>9</sup> a group theory method is employed.

### The $\infty$ -fold axis

To understand the operation of an  $\infty$ -fold axis, let us consider a disordered array of congruent irregular triangles arranged with uniform density on a plane<sup>9</sup>. If the triangles are very small compared with the dimensions of the plane, then rotation about any axis perpendicular to the plane by any arbitrary amount will bring the array into a macroscopically equivalent position. Any such axis is defined as an  $\infty$ -fold axis. This is the property of a texture as defined by FRIEDEL and FRIEDEL<sup>8</sup>, which has a non-lattice structure, and the symmetry only applies to macroscopic properties. It is evident that because the array has no lattice structure the positions related by an  $\infty$ -fold axis cannot be identical. This array of triangles is said to obey the limiting point group  $\infty$ , as the only symmetry operation which can apply to its macroscopic qualities is the  $\infty$ -fold axis.

<sup>4</sup> E. ALEXANDER und K. HERRMANN, Zur Theorie der flüssigen Kristalle. Z. Kristallogr. **69** (1928) 285–299.

<sup>5</sup> E. ALEXANDER und K. HERRMANN, Die 80 zweidimensionalen Raumgruppen. Z. Kristallogr. **70** (1929) 328–345.

<sup>6</sup> L. WEBER, Die Symmetrie homogener ebener Punktsysteme. Z. Kristallogr. **70** (1929) 309–327.

<sup>7</sup> N. V. BELOV, N. N. NERONOVA and T. S. SMIRNOVA, Shubnikov groups. Kristallografia **2** (1957) 315–325; English translation p. 311–322.

<sup>8</sup> G. FRIEDEL et E. FRIEDEL, Les propriétés physiques des stases mésomorphes en général et leur importance comme principe de classification. Z. Kristallogr. **79** (1931) 1–60.

<sup>9</sup> A. V. SHUBNIKOV, Antisymmetry of textures. Kristallografia **3** (1958) 263–268; English translation p. 269–273.



### The isotropic stasis

To describe the symmetry of stases let us take instead of the irregular triangle an irregular tetrahedron as our microscopic basic unit. Let one face of this tetrahedron be marked for identification purposes. There are enantiomorphic forms of these tetrahedra. Let us denote the presence of right-handed forms in a stasis by  $I$ . As we can assign hand sign and direction (see later) quite arbitrarily to one type of tetrahedra, we can impose the restriction that all stases must include  $I$ .  $I$  can be considered as the group theory identity operation. If a group has more than one  $\infty$ -fold axis direction, there must be an infinite number of  $\infty$ -fold axis directions, as any two axes inclined at any angle will repeat each other indefinitely. A sphere will satisfy this point group completely. Thus any property which is spherically symmetric or in other words which is isotropic will belong to a limiting point group with an infinite number of  $\infty$ -fold axes. There are two such groups, one contains only  $I$ , and the other contains also the mirror image form,  $M$ . Thus  $M$  is the enantiomorphic symmetry operation, which is of order two and is its own inverse,  $M = M^{-1}$ . As there are no other positions that the tetrahedra can occupy in which they would be distinct from  $I$  and  $M$ , these operations form a group which describes fully the number of limiting point groups.

|     | $I$ | $M$ |
|-----|-----|-----|
| $I$ | $I$ | $M$ |
| $M$ | $M$ | $I$ |

Group table 1.

In enumerating the number of different limiting point groups from a group table, it should be noted that each different subgroup, including the two improper subgroups, corresponds to a different limiting point group. In this case as there are no proper subgroups we have two different limiting point groups.

Introducing the antisymmetry operation  $A$ , we can form the group table for the antisymmetry limiting point groups. As  $A$  changes white to black and vice versa, it is also of order two.

|      | $I$  | $M$  | $A$  | $MA$ |
|------|------|------|------|------|
| $I$  | $I$  | $M$  | $A$  | $MA$ |
| $M$  | $M$  | $I$  | $MA$ | $A$  |
| $A$  | $A$  | $MA$ | $I$  | $M$  |
| $MA$ | $MA$ | $A$  | $M$  | $I$  |

Group table 2.

All group tables given in this paper are Abelian, as  $M$ ,  $A$  and  $D$  (see later) all commute. This is because they describe different properties of the tetrahedra. Thus:

$$A \cdot MA = M \cdot AA = M, \text{ etc.}$$

Group table 2 has three subgroups of order two, which contain  $I$  and one of the three other operations. There are no other proper subgroups, therefore we have five antisymmetry limiting point groups, of which two are true groups already found from Group table 1.

### The nematic stasis

If we place the tetrahedra  $I$  and  $M$  randomly above a plane so that the marked faces all lie on the plane, these then satisfy an  $\infty$ -fold axis and planes of symmetry all perpendicular to the plane. There are now two further distinct types of tetrahedra, those of both hands which can be placed below the plane with their marked faces on the plane. If we say that  $I$  and  $M$  are directed upwards and the latter two positions downwards, there is a direction change operation  $D$  again of order two relating these positions. This is a diad axis operation in the plane on which the tetrahedra stand. Some groups of the nematic stasis can be considered as a random array in three dimensions of these tetrahedra, except that their directions must remain parallel to the single  $\infty$ -fold axis. We can now form another group table with the operations  $I$ ,  $M$ ,  $D$  and  $MD$ . This is isomorphic with Group table 2, and is produced by replacing  $A$  by  $D$ . Thus there are five true limiting point groups.

Introducing the operation  $A$  we get:

|       | $I$   | $M$   | $D$   | $MD$  | $A$   | $MA$  | $DA$  | $MDA$ |                   |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|
| $I$   | $I$   | $M$   | $D$   | $MD$  | $A$   | $MA$  | $DA$  | $MDA$ |                   |
| $M$   | $M$   | $I$   | $MD$  | $D$   | $MA$  | $A$   | $MDA$ | $DA$  |                   |
| $D$   | $D$   | $MD$  | $I$   | $M$   | $DA$  | $MDA$ | $A$   | $MA$  |                   |
| $MD$  | $MD$  | $D$   | $M$   | $I$   | $MDA$ | $DA$  | $MA$  | $A$   |                   |
| $A$   | $A$   | $MA$  | $DA$  | $MDA$ | $I$   | $M$   | $D$   | $MD$  | Group<br>table 3. |
| $MA$  | $MA$  | $A$   | $MDA$ | $DA$  | $M$   | $I$   | $MD$  | $D$   |                   |
| $DA$  | $DA$  | $MDA$ | $A$   | $MA$  | $D$   | $MD$  | $I$   | $M$   |                   |
| $MDA$ | $MDA$ | $DA$  | $MA$  | $A$   | $MD$  | $D$   | $M$   | $I$   |                   |

This has seven subgroups of order two, containing  $I$  and any of the seven other operations. There are seven subgroups of order four, which must contain  $I$  and three other operations. The first can be chosen from seven, the second from six, but the third must be the



Table 1

| Isotropic           |                           |             |                   | Nematic            |                      |                   |              |
|---------------------|---------------------------|-------------|-------------------|--------------------|----------------------|-------------------|--------------|
| (1)                 | (2)                       | (3)         | True<br>symmetry  | (1)                | (2)                  | (3)               | Antisymmetry |
| $\infty \infty$     | $\infty / \infty$         | $I$         |                   | $\infty^-$         | $\infty$             | $I A$             |              |
| $\infty \infty m$   | $\infty / \infty \cdot m$ | $I M$       |                   | $\infty m^-$       | $\infty \cdot m$     | $I M A$           |              |
| $\infty \infty^-$   | $\infty / \infty$         | $I A$       | Anti-<br>symmetry | $\infty 2^-$       | $\infty : 2$         | $I D A$           |              |
| $\infty \infty m^-$ | $\infty / \infty \cdot m$ | $I M A$     |                   | $\infty / m^-$     | $\infty : m$         | $I M D A$         |              |
| $\infty \infty^- m$ | $\infty / \infty \cdot m$ | $I M A M A$ |                   | $\infty^- m$       | $\infty \cdot m$     | $I M A M A$       |              |
| Nematic             |                           |             |                   | $\infty^- 2$       | $\infty : 2$         | $I D A D A$       |              |
| (1)                 | (2)                       | (3)         | True symmetry     | $\infty^- / m$     | $\infty : m$         | $I M D A M D A$   |              |
| $\infty$            | $\infty$                  | $I$         |                   | $\infty / m^- m$   | $m \cdot \infty : m$ | $I M D A M D A$   |              |
| $\infty m$          | $\infty \cdot m$          | $I M$       |                   | $\infty / m^- m^-$ | $m \cdot \infty : m$ | $I D M A M D A$   |              |
| $\infty 2$          | $\infty : 2$              | $I D$       |                   | $\infty / m m^-$   | $m \cdot \infty : m$ | $I M D M A D A$   |              |
| $\infty / m$        | $\infty : m$              | $I M D$     |                   | $\infty^- / m m$   | $m \cdot \infty : m$ | $I M D M D$       |              |
| $\infty / m m$      | $m \cdot \infty : m$      | $I M D M D$ |                   |                    |                      | $A M A D A M D A$ |              |

product of these. The order of choosing these three operations does not effect the resulting subgroup, and so the number of different subgroups is  $7 \cdot 6 / 3!$ . Thus there are  $7 + 7 + 2$  limiting point groups, of which five as we have seen are true symmetry groups. The remaining eleven are antisymmetry groups.

Limiting point group symbols analogous to those of the crystallographic point groups are given below in column 1, SHUBNIKOV's<sup>9</sup> nomenclature in column 2, and the operations present in the appropriate group table in column 3, of Table 1.

Fig. 1 is a schematic representation of the types of tetrahedra present in the various limiting point groups. The  $\infty$ -fold axis lies in the plane of the paper "vertically", i.e. along the length of the page in all diagrams. The upper left-hand triangle in all the groups corresponds to the presence of right-handed tetrahedra, and is the identity operation  $I$ . Clearly the tetrahedra occur in many different orientations, but only this orientation is used for diagrammatic purposes. Diagrams with the  $\infty$ -fold axis perpendicular to the plane of the paper are given by SHUBNIKOV<sup>9</sup>, but these are not suitable for the representation of the groups of the smectic stasis. Fig. 2 demonstrates the action of the various operations of symmetry. The small central circle does not represent a centre of symmetry but is found necessary later to locate the position of the centre of a layer in the smectic groups.

### The smectic stasis

Some liquid crystals in the smectic stasis have layers of molecules perpendicular to an  $\infty$ -fold axis. The molecules in the layers are aligned parallel to the  $\infty$ -fold axis, as in the nematic stasis, and thus each layer obeys a limiting point group of the nematic stasis. Relating one layer to its neighbour there is a symmetry operation which might be just a translation operation<sup>10</sup>. The symmetry operation must clearly be either one of the seven operations of Group table 3, or the

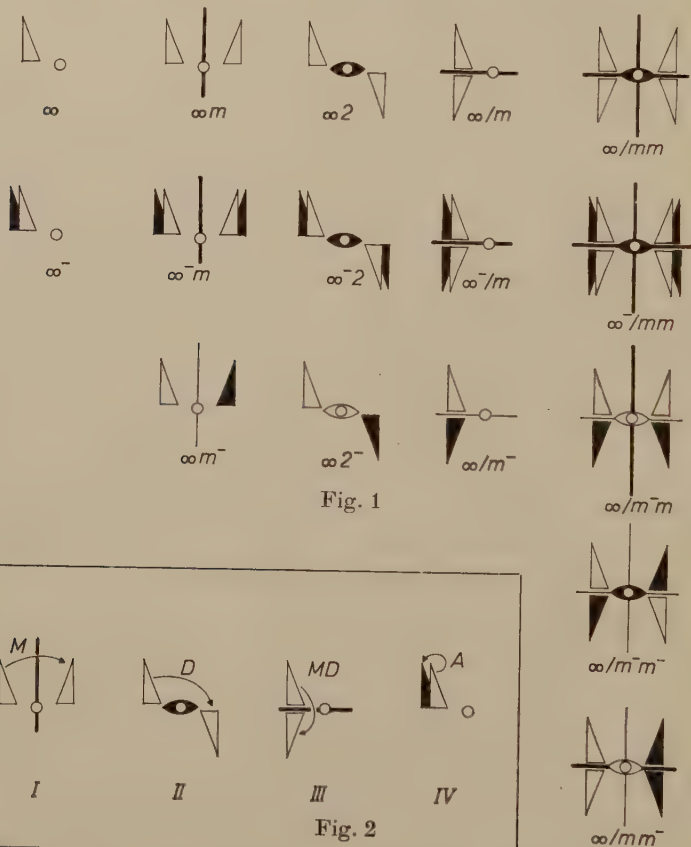


Fig. 2

<sup>10</sup> The interlayer operations have been assumed to be of a single type in each group, giving either one-layer or two-layer groups. Recently SHUBNIKOV has given some of these groups and some four-layer groups using the elimination method<sup>9</sup>.

A. V. SHUBNIKOV, Symmetry and antisymmetry of rods and semicontinua with principal axis of infinite order and finite transfers along it. *Kristallografiia* 4 (1959) 279–285; English translation p. 261–266.

translation operation. As this latter operation does not alter the type of layer in any way, it must be considered as the identity operation. Let  $\{G\}$  stand for the group of operations in one layer and  $H$  for any of the eight interlayer operations, which now includes  $I$ .

There is one nematic group containing only one type of tetrahedron. With each of the interlayer operations a smectic group is obtained. Thus we have eight smectic groups with a single type of tetrahedron in each layer.

There are seven nematic groups with two types of tetrahedra. Thus we can have:

$$\{G\} = I + G_1 \quad \text{in the first layer, and}$$

$$H_1 + G_1 H_1 \quad \text{in the second.}$$

But:  $G_1 H_1 = H_2$ , another possible interlayer operation, which would transform the first layer  $I + G_1$

$$\text{into } H_2 + G_1 H_2 = G_1 H_1 + G_1^2 H_1 = G_1 H_1 + H_1.$$

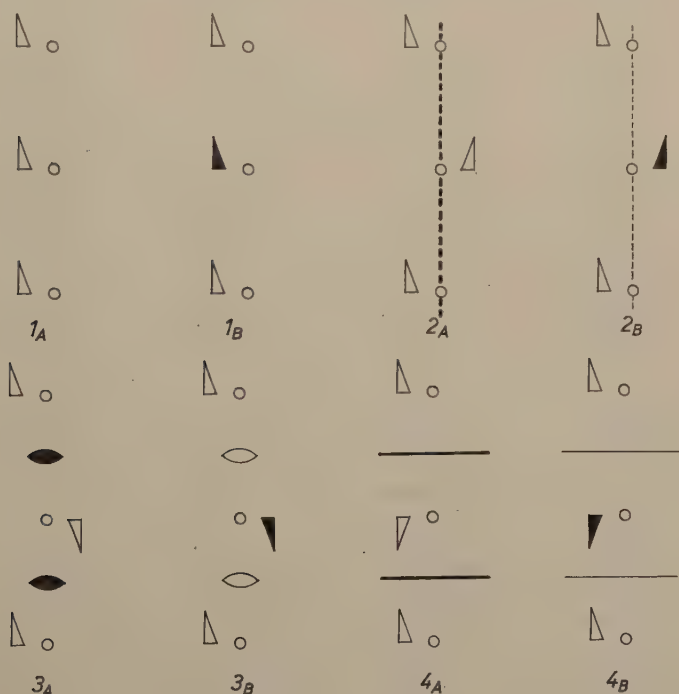


Fig. 3

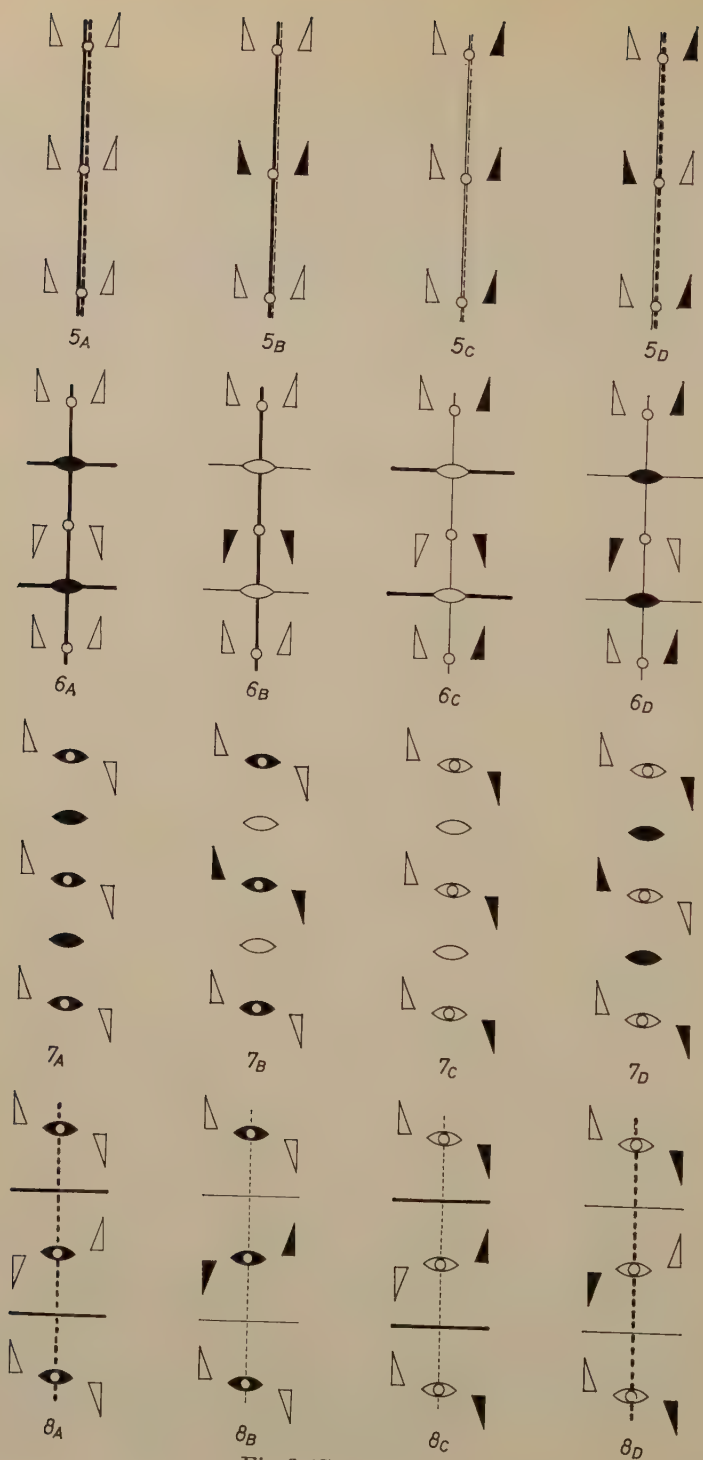


Fig. 3 (Continued)



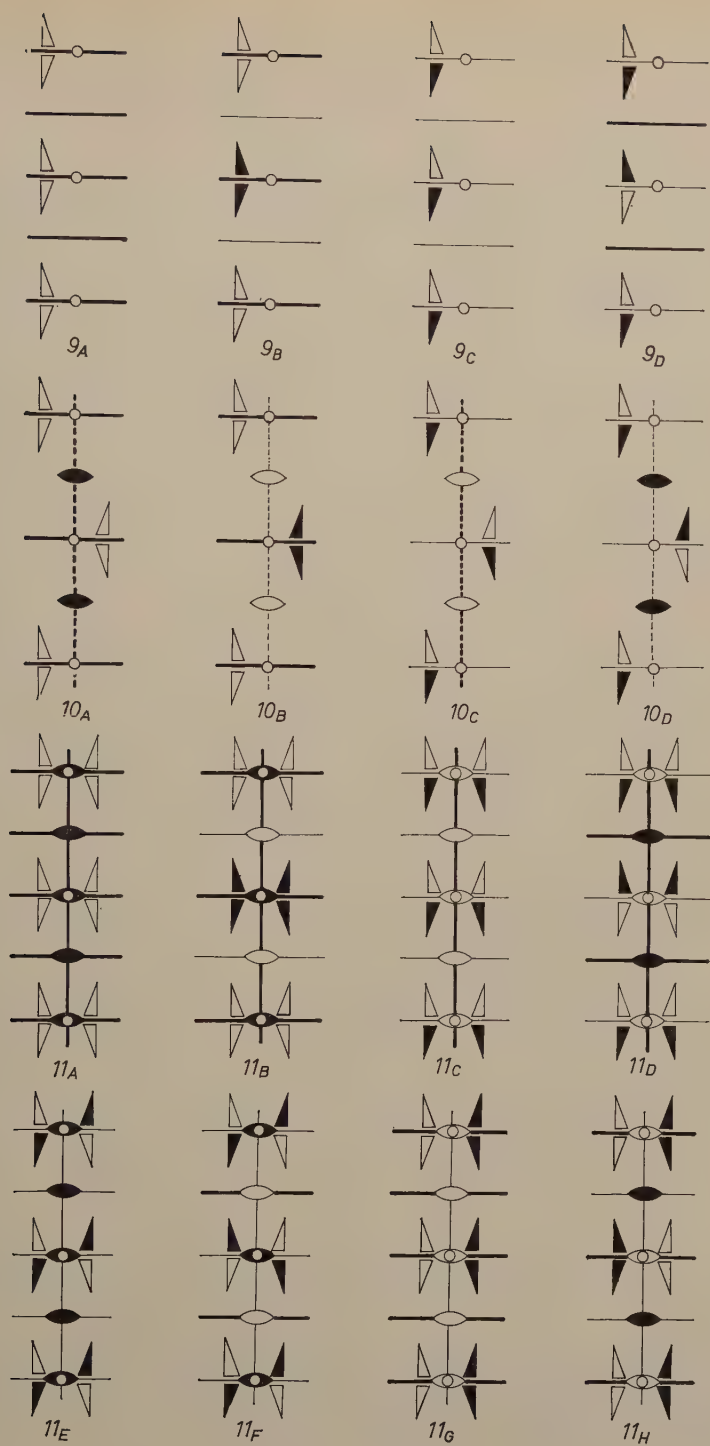


Fig 3. (Continued)

But this is identical to the second layer of the first group, and thus we are counting each group twice. Therefore we have  $7.8/2 = 28$  smectic groups with two types of tetrahedra in each layer.

There are seven nematic groups with four types of tetrahedra, and using the same arguments as above it is found that by considering each of the possible operations as an interlayer operation, the possible groups would be generated four times. Thus there are  $7.8/4 = 14$  smectic groups with four types of tetrahedra in the layers.

There is only one nematic group with all possible types of tetrahedra, and this can only produce one smectic group, as all possible interlayer operations are simultaneously present with the translation operation.

Thus we have a total of  $8 + 28 + 14 + 1 = 51$  smectic groups including antisymmetry. By identical arguments using only true symmetry operations and true nematic groups, it is found that  $4 + 3.4/2 + 1 = 11$  of these smectic groups are true symmetry groups. Fig. 3 is a schematic representation of these groups. The numbers are the same for isomorphic groups, the letter A is for the true symmetry groups and the other letters are for the antisymmetry groups. The groups where tetrahedra *I* and *A* occur in the same group are not shown, as these have the same symmetry operations as the true isomorphic groups, except that the  $\infty$ -fold axis is always antisymmetric. The broken line of numbers 2, 5, 8 and 10 represents the interlayer operation *M* if it is a thick line and *MA* if it is a thin line. This symbol is suggested by the symbol for a glide plane in the space groups. The circle represents the position of the plane containing the centre of gravity of the tetrahedra in each layer. The diagrams are of necessity schematic and it must be remembered that the tetrahedra arranged around each circle in the diagram are in fact present together in the layer. The diagrams when not considered as schematic are representations of the "counterchange borders" developed by WOODS<sup>11</sup> and the "Bandgruppen" of NIGGLI<sup>12</sup>. In this case diagrams 3A, 4A, 6A and 8A are equivalent to 7A, 9A, 11A and 10A respectively, and the

<sup>11</sup> H. J. WOODS, The geometrical basis of pattern design, part I. Point and line symmetry in simple figures and borders. *J. Text. Inst. Manchester* **26** (1935) T197—T210.

<sup>12</sup> A. NIGGLI, Zur Systematik und gruppentheoretischen Ableitung der Symmetrie-, Antisymmetrie- und Entartungssymmetriegruppen. *Z. Kristallogr.* **111** (1959) 288—300. The author wishes to thank Professor LAVES for bringing this paper to his notice.

Table 2

| True group | Antisymmetry group    | Subgroups             | True group 11      |      |      |      |     |           |     |     |  |  |
|------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|------|------|------|-----|-----------|-----|-----|--|--|
|            |                       |                       | Antisymmetry group |      |      |      |     | Subgroups |     |     |  |  |
| 1          | 1A                    | 1B...1A               |                    |      |      |      |     |           |     |     |  |  |
| 2          | 2A...1A               | 2B...1A               |                    |      |      |      |     |           |     |     |  |  |
| 3          | 3A...1A               | 3B...1A               | 11A...1A           | 2A   | 3A   | 4A   | 5A  |           |     |     |  |  |
|            |                       |                       | 6A                 | 7A   | 8A   | 9A   | 10A |           |     |     |  |  |
| 4          | 4A...1A               | 4B...1A               | 11B...1A           | 1B   | 2A*  | 2B   | 3A* | 3B        | 4A* | 4B  |  |  |
|            |                       |                       | 5A                 | 5B   | 6A*  | 6B   | 7A  | 7B        | 8A* | 8B  |  |  |
|            |                       |                       | 9A                 | 9B   | 10A* | 10B  | 11A |           |     |     |  |  |
| 5          | 5A...1A 2A*           | 5B...1A 1B 2B 5A      | 11C...1A           | 2A   | 3B   | 4B   | 5A  | 6B*       | 7C  | 8D* |  |  |
|            | 5C...1A 2B*           |                       | 9C                 | 10C* |      |      |     |           |     |     |  |  |
|            | 5D...1A 1B 2A 5C      |                       |                    |      |      |      |     |           |     |     |  |  |
| 6          | 6A...1A 2A* 3A 4A 5A  | 6B...1A 2A* 3B 4B 5A  | 11D...1A           | 1B   | 2A*  | 2B   | 3A  | 3B*       | 4A  | 4B* |  |  |
|            | 6C...1A 2B* 3B 4A 5C  | 6D...1A 2B* 3A 4B 5C  | 5A                 | 5B   | 6A   | 6B*  | 7C  | 7D        | 8C  | 8D* |  |  |
|            |                       |                       | 9C                 | 9D   | 10C* | 10D  | 11C |           |     |     |  |  |
|            |                       |                       | 11E...1A           | 2B   | 3A   | 4B   | 5C  | 6D*       | 7A  | 8B* |  |  |
|            |                       |                       | 9C                 | 10D* |      |      |     |           |     |     |  |  |
| 7          | 7A...1A 3A*           | 7B...1A 1B 3B 7A      | 11F...1A           | 1B   | 2A   | 2B*  | 3A* | 3B        | 4A  | 4B* |  |  |
|            | 7C...1A 3B            | 7D...1A 1B 3A 7C      | 5C                 | 5D   | 6C   | 6D*  | 7A  | 7B        | 8A  | 8B* |  |  |
|            |                       |                       | 9C                 | 9D   | 10C  | 10D* | 11E |           |     |     |  |  |
| 8          | 8A...1A 2A 3A* 4A 7A  | 8B...1A 2B 3A* 4B 7A  | 11G...1A           | 2B   | 3B   | 4A   | 5C  | 6C*       | 7C  | 8C* |  |  |
|            | 8C...1A 2B 3B* 4A 7C  | 8D...1A 2A 3B* 4B 7C  | 9A                 | 10B* |      |      |     |           |     |     |  |  |
|            |                       |                       | 11H...1A           | 1B   | 2A   | 2B*  | 3A  | 3B*       | 4A* | 4B  |  |  |
|            |                       |                       | 5C                 | 5D   | 6C*  | 6D   | 7C  | 7D        | 8C* | 8D  |  |  |
|            |                       |                       | 9A                 | 9B   | 10A  | 10B* | 11G |           |     |     |  |  |
| 9          | 9A...1A 4A*           | 9B...1A 1B 4A* 4B 9A  |                    |      |      |      |     |           |     |     |  |  |
|            | 9C...1A 4B*           | 9D...1A 1B 4A 9C      |                    |      |      |      |     |           |     |     |  |  |
| 10         | 10A...1A 2A 3A 4A* 9A | 10B...1A 2B 3B 4A* 9A |                    |      |      |      |     |           |     |     |  |  |
|            | 10C...1A 2A 3B 4B* 9C | 10D...1A 2B 3A 4B* 9C |                    |      |      |      |     |           |     |     |  |  |

\* The periodicity of the subgroup is twice that of the group.

number of antisymmetry groups is reduced from 40 to 24. This includes the groups commonly known as grey groups.

If we had chosen as our microscopic unit a tetrahedron which is not irregular, we would have had to restrict our attention to those isotropic and nematic groups whose operations contain the symmetry operations of the tetrahedron as a subgroup. The subgroups of the smectic groups are given in Table 2. Those for the nematic and isotropic groups can readily be found from the symmetry operations listed in Table 1.

The subgroups of those groups containing both  $I$  and  $A$  are not listed, as these can be obtained from the subgroups of the isomorphic group which does not contain  $A$ . All antisymmetry groups which are isomorphous to these subgroups will be subgroups of the original group which contained  $A$ .

### Acknowledgement

Thanks are due to Dr. W. COCHRAN for reading and criticising the text in all stages, and to the Department of Scientific and Industrial Research for a research grant.



# Über die Kristallisation auf Unterlagen Die Keimbildungsarbeiten

Von **ROLF LACMANN**

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 27. Februar 1961)

## Abstract

The equations for the size and the work of formation of two- and three-dimensional crystal nuclei on foreign substrates have been established. In the general case of an orthorhombic parallelepiped calculations were made using the free surface energy or respectively the free boundary energy and in the case of the extended Kossel crystal using the mean work of separation according to STRANSKI and KAISCHW.

The works of formation in homogeneous, heterogeneous and oriented nucleation from vapour or liquid are discussed. Four regions with different kinds of mechanism of formation can be defined, if both supersaturation and the difference between the works of separation of indigenous and foreign particles are chosen as parameters. The conditions for the formation of adsorption mixed crystals were examined.

## Auszug

Die Gleichungen für die Größe und Bildungsarbeit von zwei- und dreidimensionalen Kristallkeimen auf artfremden Unterlagen werden aufgestellt. Bei dem allgemeinen Modell für ein orthorhombisches Parallelepiped wird mit den freien Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien, und bei dem erweiterten Kossel-Kristall mit den mittleren Abtrennarbeiten nach STRANSKI und KAISCHW gerechnet.

Es werden die Bildungsarbeiten bei der homogenen, heterogenen und orientierten Keimbildung aus der Dampfphase und der flüssigen Phase diskutiert. Wählt man die Übersättigung und die Differenz der Abtrennarbeiten von art-eigenen und artfremden Bausteinen als Parameter, so lassen sich vier Bereiche mit verschiedenen Keimbildungsmechanismen angeben. Die Bedingungen für die Bildung von Adsorptionsmischkristallen werden untersucht.

### Einleitung

In zahlreichen Untersuchungen wurde eine bevorzugte Kristallisation auf artfremden Unterlagen festgestellt. Besonders interessiert hierbei die orientierte Kristallisation (Epitaxie), worüber NEUHAUS<sup>1</sup>, SEIFERT<sup>2</sup> und PASHLEY<sup>3</sup> zusammenfassend berichteten.

Die ersten quantitativen Untersuchungen, die zu Aussagen über die Keimbildungsarbeiten führten, stellten VOLMER und WEBER<sup>4</sup> an. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß die kritische Übersättigung für die Kristallisation von NaCl, KCl, KBr, NaNO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> aus wäßriger Lösung auf verschiedenen Flächen von Mineralkristallen wesentlich geringer ist als bei der Kristallisation in der homogenen Phase.

STRANSKI<sup>5</sup> sowie STRANSKI und KRASTANOW<sup>6</sup> untersuchten die Kristallisation eines Ionenkristalls  $A^+B^-$  mit NaCl-Struktur auf einem isomorphen  $A^{2+}B^{2-}$ -Kristall. Es werden Oberflächenenergien, Dampfdrucke, Keimbildungsarbeiten und Keimbildungshäufigkeiten berechnet. Das für diese Arbeit interessierende Ergebnis ist die Bildung einer einionigen Schicht von  $A^+B^-$  auf  $A^{2+}B^{2-}$ ; sie wächst über zweidimensionale Keime bereits bei Untersättigung der nichtkristallinen Phase auf. Da die zweite Ionenschicht einen höheren Dampfdruck als der reine  $A^+B^-$ -Kristall hat, lagern sich die folgenden Schichten über zwei Ionen dicke Flächenkeime an.

KAISCHEW<sup>7</sup> ermittelte die Gleichgewichtsform und die dreidimensionale Keimbildungsarbeit für einen Kossel-Kristall, der auf einer glatten, strukturlosen Unterlage, an einer Hohlkante oder einer Hohlecke aufwächst. Unter der Annahme, daß die Epitaxie immer über monomolekulare zweidimensionale Keime erfolgt, berechnete BLISNAKOV<sup>8</sup> die maximal möglichen

<sup>1</sup> A. NEUHAUS, Orientierte Substanzabscheidung (Epitaxie). Fortschr. Mineralog. **29/30** (1950/51) 136–296.

<sup>2</sup> H. SEIFERT, Epitaxy. In: R. GOMER und C. S. SMITH, Structure and properties of solid surfaces. Chicago, 1953, 318–383.

<sup>3</sup> D. W. PASHLEY, The study of epitaxy in thin surface films. Advances in Physics **5** (1956) 173–240.

<sup>4</sup> M. VOLMER und A. WEBER, Keimbildung in übersättigten Gebilden. Z. physik. Chem. **119** (1926) 277/301.

<sup>5</sup> I. N. STRANSKI, Zur Theorie der isomorphen Fortwachsung (orientierte Ausscheidung) von Ionenkristallen aufeinander. Z. physik. Chem., Abt. A, **142** (1929) 453–466.

<sup>6</sup> I. N. STRANSKI und L. KRASTANOW, Die orientierte Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander vom Standpunkt der Kristallwachstumstheorie. N. Jahrb. Mineral. Beil. Bd. **74A** (1938) 305; Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl. (IIb) **146** (1938) 797–810. Mh. Chem. **71** (1938) 351–364.

<sup>7</sup> R. KAISCHEW, Gleichgewichtsform und Keimbildungsarbeit von Kristallen, die sich auf einer fremden Unterlage befinden. Bull. Acad. bulg. Sci., Serie Physique **1** (1950) 100–136; Über die Verallgemeinerung des Wulffischen Satzes und über die Kristallbildung auf fremden Oberflächen. Arbeitstagung Festkörperphysik, Dresden 1952, 81–83.

Gitterunterschiede für die Epitaxie, indem er die Deformationsarbeit berücksichtigte.

TURNBULL und VONNEGUT<sup>9</sup> untersuchten die Bedingungen für die Bildung kohärenter und nicht kohärenter Keime. Bei der nicht kohärenten Keimbildung wird entsprechend den Vorstellungen von VAN DER MERWE<sup>10</sup> ein Versetzungsnetzwerk angenommen. Formeln für die nicht kohärente zweidimensionale Keimbildung veröffentlichte SEARS<sup>11</sup>.

Von BAUER<sup>12</sup> wurde die Kristallabscheidung an Oberflächen thermodynamisch behandelt. Da den Betrachtungen kein Modell zugrunde liegt, führen sie zu einigen Fehlschlüssen, auf die später noch eingegangen werden soll. Auch sollen die Bedingungen für die Bildung von Adsorptionsmischkristallen, die KLEBER<sup>13</sup> kürzlich behandelte, diskutiert werden.

Diese Arbeiten von BAUER und von KLEBER sowie zahlreiche andere experimentelle Arbeiten aus den letzten Jahren veranlassen uns, auf die Frage der Keimbildung bei der Kristallisation auf Unterlagen einzugehen. Die folgenden Untersuchungen stützen sich auf die Theorie der Keimbildung, wie sie von GIBBS, VOLMER und WEBER sowie STRANSKI und KAISCHEW entwickelt worden ist. Danach ist die Keimbildungshäufigkeit

$$J = K \exp (-\Delta G_k/kT).$$

Für eine erste Orientierung ist es ausreichend, wenn man die Betrachtungen auf den thermodynamischen Teil, nämlich die Frage der Keimbildungsarbeit ( $\Delta G_k$ ), sowie die Größe und Form des Keims beschränkt. Der Stoßfaktor  $K$  ist für die Keimbildungshäufigkeit bekanntlich von geringerer Bedeutung. Die Betrachtungen gelten streng nur für die Kristallisation auf strukturlosen Unterlagen

<sup>8</sup> G. BLISNAKOV, Sur la théorie de la cristallisation orientée (l'épitaxie). Influence de la température du support et de la sursaturation. C. R. Acad. Sci. [Paris] **242** (1956) 656—657; Einige Fälle des Adsorptionseinflusses bei der Kristallisation auf Unterlagen. Einfluß der Adsorption auf die orientierte Kristallisation (Epitaxie). Bull. Acad. bulg. Sci., Série Physique **6** (1956) 301—316; On the theory of oriented overgrowth. Festkörperphysik und Physik der Leuchtstoffe. Tagungsbericht der physikal. Ges. der DDR, 1958; Die Kristalltracht und die Adsorption fremder Beimischungen. Fortschr. Mineralog. **36** (1958) 149—191.

<sup>9</sup> D. TURNBULL und B. VONNEGUT, Nucleation catalysis. Ind. Engng. Chem. **44** (1952) 1292—1298.

<sup>10</sup> J. H. VAN DER MERWE, Misfitting monolayers and oriented overgrowth. Disc. Faraday Soc. **5** (1949) 201—214; On the stresses and energies associated with intercrystalline boundaries. Proc. Physic. Soc., Sect. A, **63** (1950) 616—637.

<sup>11</sup> G. W. SEARS, Two-dimensional nucleation of noncoherent layers. J. Chem. Physics **31** (1959) 157—158.

<sup>12</sup> E. BAUER, Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I und II. Z. Kristallogr. **110** (1958) 372—431.

<sup>13</sup> W. KLEBER, Über den Einlagerungsmechanismus bei Adsorptionsmischkristallen. Z. physik. Chem. **212** (1959) 222—234.

oder auf kristallinen Unterlagen mit vollkommen übereinstimmenden Gitterparametern. Es lassen sich daraus jedoch auch einige allgemeine Schlußfolgerungen für die Epitaxie ziehen.

### Drei- und zweidimensionale Keime nach dem allgemeinen Modell

#### Dreidimensionale Keime

Es sollen nun die Größen für die Bildungsarbeit und die Gleichgewichtsform eines orthorhombisch-parallelepipedischen Keims mit den Flächen  $(a)$ ,  $(b)$  und  $(c)$  abgeleitet werden. Die entsprechenden freien spezifischen Oberflächenenergien betragen  $\sigma_a$ ,  $\sigma_b$  und  $\sigma_c$ , während die Kristallkanten, die senkrecht auf den betreffenden Flächen stehen,

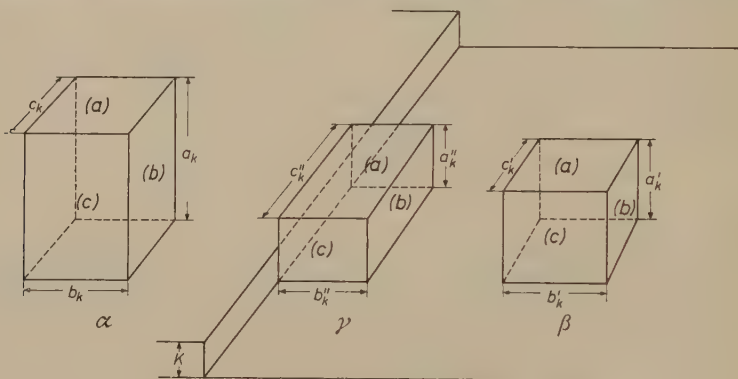


Abb. 1. Dreidimensionale Keime

die Längen  $a$ ,  $b$  und  $c$  haben. Die je Volumeneinheit der kristallinen Phase gewonnene freie Energie infolge der Übersättigung der nicht-kristallinen Phase ist  $\Delta G_v$ . Es gilt  $\Delta G_v = 1/v_0 \cdot kT \ln p/p_\infty = \Delta\mu/v_0$ , wobei  $v_0$  das Molekülvolumen in der kristallinen Phase ist. Es werden die Bildungsarbeiten der dreidimensionalen Aggregate ( $\Delta G$ ) berechnet. Aus  $(\partial\Delta G/\partial a)_{b,c,\Delta G_v}$ ,  $(\partial\Delta G/\partial b)_{a,c,\Delta G_v}$  und  $(\partial\Delta G/\partial c)_{a,b,\Delta G_v} = 0$  erhält man die Kantenlängen des Keimes ( $a_k$ ,  $b_k$  und  $c_k$ ) sowie die Keimbildungsarbeiten ( $\Delta G_k$ ).

Wir wollen folgende Fälle betrachten (siehe Abb. 1):

$\alpha$ ) Keimbildung des Kristalls (A) in der homogenen Phase.

$$\Delta G = 2bc\sigma_a + 2ac\sigma_b + 2ab\sigma_c - abc\Delta G_v,$$

$$a_k = 4\sigma_a/\Delta G_v, \quad b_k = 4\sigma_b/\Delta G_v, \quad c_k = 4\sigma_c/\Delta G_v,$$

$$\Delta G_k = \frac{32 \sigma_a \cdot \sigma_b \cdot \sigma_c}{\Delta G_v^2}.$$



$\beta$ ) Keimbildung von A auf der Unterlage B, wobei die Fläche ( $a$ ) auf der Unterlage aufliegt; die spezifische freie Oberflächenenergie der Unterlage beträgt  $\sigma_a^B$  und die entsprechende spezifische freie Grenzflächenenergie  $\sigma_a^{AB}$ .

$$\Delta G' = 2b'c'\Delta\sigma_a + 2a'c'\sigma_b + 2a'b'\sigma_c - a'b'c'\Delta G_v,$$

$$\sigma + \sigma^{AB} - \sigma^B = 2\Delta\sigma,$$

$$a'_k = 4\Delta\sigma_a/\Delta G_v, \quad b'_k = b_k, \quad c'_k = c_k,$$

$$\Delta G'_k = \frac{32\Delta\sigma_a \cdot \sigma_b \cdot \sigma_c}{\Delta G_v^2}.$$

$\gamma$ ) Keimbildung von A auf B wie bei  $\beta$ ; die Fläche ( $b$ ) liegt jedoch außerdem an einer Stufe der Unterlage an.

$$\Delta G'' = 2b''c''\Delta\sigma_a + 2(a'' - k)c''\sigma_b + 2kc''\Delta\sigma_b + 2a''b''\sigma_c - a''b''c''\Delta G_v, \quad (k = \text{Stufenhöhe})$$

$$a''_k = \frac{2 \cdot \Delta\sigma_a}{\Delta G_v} \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{k \cdot \Delta G_v (\sigma_b - \Delta\sigma_b)}{2 \Delta\sigma_a \sigma_b}} \right] = \frac{2 \cdot \Delta\sigma_a}{\Delta G_v} (1 + W),$$

$$b''_k = \frac{2 \sigma_b}{\Delta G_v} (1 + W), \quad c''_k = \frac{2 \sigma_c}{\Delta G_v} (1 + W^{-1}),$$

$$\Delta G''_k = \frac{8 \cdot \Delta\sigma_a \cdot \sigma_b \cdot \sigma_c}{\Delta G_v^2} (1 + W) (1 + W^{-1}) - \frac{4 \cdot k \cdot \Delta\sigma_a \cdot \sigma_c}{\Delta G_v} (1 + W^{-1}).$$

### Zweidimensionale Keime

Die Gleichgewichtsform eines zweidimensionalen Keimes auf einem orthorhombischen Parallelepiped ist rechteckig.  $a_0$  ist die freie spezifische Randenergie eines zweidimensionalen Aggregates, das sich auf der Fläche ( $a$ ) befindet; der Rand verläuft parallel der Kombinationskante der Fläche ( $a$ ) mit der Fläche ( $b$ )<sup>14</sup>. Die Längen der Ränder betragen  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$  und  $\bar{c}$ . Es gilt hier:

$$\Delta \bar{G}_{aFl} = a_0 \cdot \Delta G_v = \frac{a_0}{v_0} kT \ln p/p_\infty = \frac{a_0}{v_0} \Delta \mu,$$

$a_0$  = Abstand der ( $a$ )-Netzebenen.

<sup>14</sup> Des öfteren findet man in der Literatur Ansätze, in denen die Randenergie gleich der Oberflächenenergie der dem Rand parallelen Fläche — multipliziert mit der Keimhöhe (Netzebenenabstand) — gesetzt werden. Im vorliegenden Falle müßte  $a_0 = a \cdot \sigma_b$  sein. Dies ist aber nicht korrekt; insbesondere, wenn man eine Fremdstoffadsorption berücksichtigen muß (vgl. <sup>15-17</sup>).



Die Gleichungen für die Bildungsarbeit ( $\Delta\bar{G}$ ), die Randlängen des Keimes ( $\bar{a}_k$ ,  $\bar{b}_k$ ,  $\bar{c}_k$ ) und die Keimbildungsarbeit ( $\Delta\bar{G}_k$ ) werden für folgende zweidimensionale Keime aufgestellt (siehe Abb. 2):

δ) Bildung einer (a)-Netzebene auf einer (a)-Fläche von A.

$$\Delta\bar{G} = 2\bar{c} \cdot {}_a q_b + 2\bar{b} \cdot {}_a q_c - \bar{b}\bar{c} \cdot \Delta\bar{G}_{aFl},$$

$$\bar{b}_k = \frac{2 \cdot {}_a q_b}{\Delta\bar{G}_{aFl}}, \quad \bar{c}_k = \frac{2 \cdot {}_a q_c}{\Delta\bar{G}_{aFl}}, \quad \Delta\bar{G}_k = \frac{4 \cdot {}_a q_b \cdot {}_a q_c}{\Delta\bar{G}_{aFl}}.$$

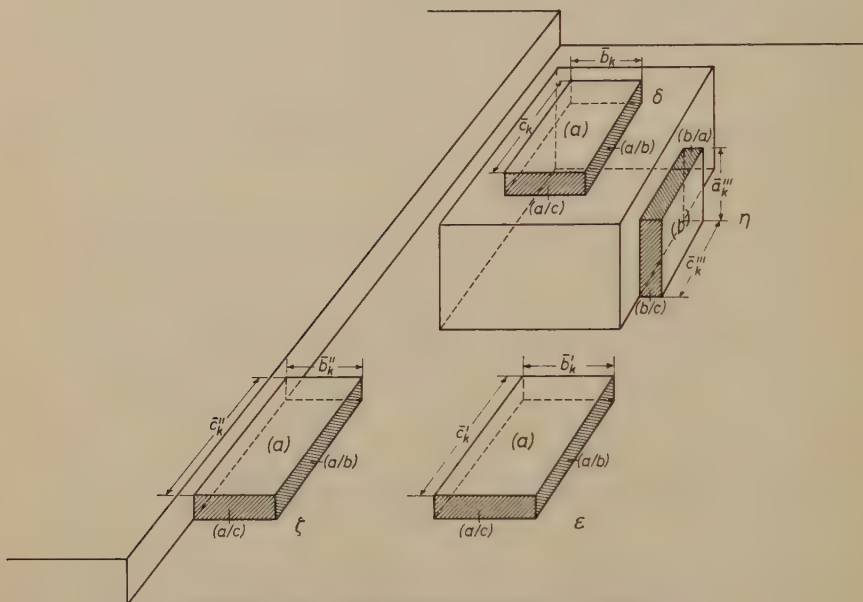


Abb. 2. Zweidimensionale Keime

ε) Bildung einer (a)-Netzebene direkt auf der Unterlage B.

$$\Delta\bar{G}' = 2\bar{c}' \cdot {}_a q_b + 2\bar{b}' \cdot {}_a q_c + \bar{b}' \cdot \bar{c}' (2\Delta\sigma_a - \Delta\bar{G}_{aFl}),$$

$$\bar{b}_k' = \frac{2 \cdot {}_a q_b}{\Delta\bar{G}_{aFl} - 2\Delta\sigma_a}, \quad \bar{c}_k' = \frac{2 \cdot {}_a q_c}{\Delta\bar{G}_{aFl} - 2\Delta\sigma_a}, \quad \Delta\bar{G}_k' = \frac{4 \cdot {}_a q_b \cdot {}_a q_c}{\Delta\bar{G}_{aFl} - 2\Delta\sigma_a}.$$

<sup>15</sup> I. N. STRANSKI, Propriétés des surfaces des cristaux. Faciès cristallins à l'état pur et en présence de substances étrangères. Bull. Soc. franç. Miner. Crist. 79 (1956) 359–382; O. KNACKE und I. N. STRANSKI, Kristalltracht und Adsorption. Z. Elektrochem. 60 (1956) 816–822.

<sup>16</sup> B. HONIGMANN, Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen. Darmstadt, 1958.

<sup>17</sup> R. LACMANN, Methoden zur Ermittlung der Gleichgewichts- und Wachstumsflächen von homöopolaren Kristallen bei der Adsorption von Fremdstoffen. Z. Kristallogr. 112 (1959) 169–187.

ξ) Bildung einer (a)-Netzebene auf der Unterlage B, wobei ein Rand  $a/b$  an einer Stufe von B liegt.

$$\Delta\bar{G}'' = 2\bar{c}'' \cdot \Delta_a \varrho_b + 2\bar{b}''_a \varrho_c + \bar{b}'' \cdot \bar{c}'' (2\Delta\sigma_a - \Delta\bar{G}_{aF1}),$$

$$\varrho + \varrho^{AB} - \varrho^B = 2\Delta\varrho,$$

$$\bar{b}''_k = \frac{2\Delta_a \varrho_b}{\Delta\bar{G}_{aF1} - 2\Delta\sigma_a}, \quad \bar{c}''_k = \bar{c}'_k,$$

$$\Delta\bar{G}''_k = \frac{4\Delta_a \varrho_b \cdot a \varrho_c}{\Delta\bar{G}_{aF1} - 2\Delta\sigma_a}.$$

η) Bildung einer (b)-Netzebene auf einer (b)-Fläche von A, wobei ein Rand  $b/a$  an der Unterlage liegt.

$$\Delta\bar{G}''' = 2\bar{a}''' \cdot b \varrho_c + 2\bar{c}''' \cdot \Delta_b \varrho_a - \bar{a}''' \bar{c}''' \cdot \Delta\bar{G}_{bF1},$$

$$\bar{a}'''_k = \frac{2\Delta_b \varrho_a}{\Delta\bar{G}_{bF1}}, \quad \bar{c}'''_k = \frac{2 \cdot b \varrho_c}{\Delta\bar{G}_{bF1}}, \quad \Delta\bar{G}'''_k = \frac{4\Delta_b \varrho_a \cdot b \varrho_c}{\Delta\bar{G}_{bF1}}.$$

Diese Formeln gelten allgemein für orthorhombisch-parallelepipedische Kristalle und lassen sich auch in entsprechender Weise für andere Kristalle ableiten. Um Schlüsse über den möglichen Wachstumsmechanismus ziehen zu können, ist es erforderlich, den Überlegungen ein Modell zugrunde zu legen.

### Drei- und zweidimensionale Keime nach dem erweiterten Kossel-Modell

STRANSKI und Mitarbeiter verwendeten für ihre Überlegungen meistens den Kossel-Kristall. Das ist ein einfach kubisch homöopolarer Kristall, bei dem die Abtrennarbeiten von erstnächsten Nachbarn ( $\varphi_I$ ) — und gegebenenfalls auch von weiteren Nachbarn — größer als null und die von allen anderen Nachbarn gleich null sind. Das Modell soll etwas erweitert werden, indem den Betrachtungen ein einfach homöopolarer Kristall mit beliebigem Kristallsystem zugrunde gelegt wird. Hier sind die Abtrennarbeiten der nächsten Nachbarn in  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Richtung verschieden und sollen mit  $\varphi_a$ ,  $\varphi_b$  und  $\varphi_c$  bezeichnet werden. Weitere Nachbarn finden keine Berücksichtigung. Die Bildungsarbeit erhält man dann aus

$$\Delta G = \sum_i (\bar{\varphi}_h - \varphi_i) \text{ mit } \bar{\varphi}_h = \varphi_{1/2} - \Delta\mu;$$

dabei ist  $\varphi_i$  die Arbeit, die beim Anlagern des  $i$ -ten Bausteines an den Kristall gewonnen wird, und  $\bar{\varphi}_h$  die mittlere Abtrennarbeit der obersten Netzebene, die nach STRANSKI und KAISCHEW<sup>18</sup> für alle Flächen in der Gleichgewichtsform den gleichen Wert einnehmen muß.  $\varphi_{1/2}$  ist die Abtrennarbeit aus der Halbkristallage; in unserem Modell ist

$$\varphi_{1/2} = \varphi_a + \varphi_b + \varphi_c.$$

Mit  $\varphi^{AB}$  wird die Abtrennarbeit eines Bausteins A von der Unterlage B bezeichnet. Die Kanten- bzw. Randlängen werden durch die Zahl der Bausteine  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$  bzw.  $\bar{\mathbf{a}}$ ,  $\bar{\mathbf{b}}$  und  $\bar{\mathbf{c}}$  angegeben. Die Ausdrücke für  $\Delta G$ ,  $\mathbf{a}_k$ ,  $\mathbf{b}_k$ ,  $\mathbf{c}_k$  und  $\Delta G_k$  haben jetzt für die verschiedenen Arten der Keimbildung folgende Form:

$$\alpha) \quad \Delta G = \mathbf{b}\mathbf{c}\varphi_a + \mathbf{a}\mathbf{c}\varphi_b + \mathbf{a}\mathbf{b}\varphi_c - \mathbf{a}\mathbf{b}\mathbf{c}\Delta\mu,$$

$$\mathbf{a}_k = 2\varphi_a/\Delta\mu, \quad \mathbf{b}_k = 2\varphi_b/\Delta\mu, \quad \mathbf{c}_k = 2\varphi_c/\Delta\mu,$$

$$\Delta G_k = \frac{4\varphi_a \cdot \varphi_b \cdot \varphi_c}{\Delta\mu^2}.$$

$$\beta) \quad \Delta G' = \mathbf{b}'\mathbf{c}'\Delta\varphi_a + \mathbf{a}'\mathbf{c}'\varphi_b + \mathbf{a}'\mathbf{b}'\varphi_c - \mathbf{a}'\mathbf{b}'\mathbf{c}'\Delta\mu,$$

$$\varphi^A - \varphi^{AB} = \Delta\varphi, \quad \mathbf{a}'_k = \frac{2\Delta\varphi_a}{\Delta\mu}, \quad \mathbf{b}'_k = \mathbf{b}_k, \quad \mathbf{c}'_k = \mathbf{c}_k,$$

$$\Delta G'_k = \frac{4\Delta\varphi_a \cdot \varphi_b \cdot \varphi_c}{\Delta\mu^2}.$$

$$\gamma) \quad \Delta G'' = \mathbf{b}''\mathbf{c}''\Delta\varphi_a + \mathbf{a}''\mathbf{c}''\varphi_b + \mathbf{a}''\mathbf{b}''\varphi_c - \mathbf{k}\mathbf{c}''\varphi_b^{AB} - \mathbf{a}''\mathbf{b}''\mathbf{c}''\Delta\mu,$$

$$\mathbf{a}''_k = \frac{\Delta\varphi_a}{\Delta\mu} \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{\mathbf{k}\varphi_b^{AB}\Delta\mu}{\Delta\varphi_a \cdot \varphi_b}} \right] = \frac{\Delta\varphi_a}{\Delta\mu} (1 + \mathbf{W}),$$

$$\mathbf{b}''_k = \frac{\varphi_b}{\Delta\mu} (1 + \mathbf{W}), \quad \mathbf{c}''_k = \frac{\varphi_c}{\Delta\mu} (1 + \mathbf{W}^{-1}),$$

$$\Delta G''_k = \frac{\Delta\varphi_a \cdot \varphi_b \cdot \varphi_c}{\Delta\mu^2} (1 + \mathbf{W})(1 + \mathbf{W}^{-1}) - \frac{\mathbf{k}\varphi_c \varphi_b^{AB}}{\Delta\mu} (1 + \mathbf{W}^{-1}).$$

$$\delta) \quad \Delta \bar{G} = \bar{\mathbf{b}}\varphi_c + \bar{\mathbf{c}}\varphi_b - \bar{\mathbf{b}}\bar{\mathbf{c}}\Delta\mu,$$

$$\bar{\mathbf{b}}_k = \frac{\varphi_b}{\Delta\mu}, \quad \bar{\mathbf{c}}_k = \frac{\varphi_c}{\Delta\mu}, \quad \Delta \bar{G}_k = \frac{\varphi_b \varphi_c}{\Delta\mu}.$$

<sup>18</sup> I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Über den Mechanismus des Gleichgewichtes kleiner Kriställchen I, II, III. Z. physik. Chem., Abt. B, **26** (1934) 100–113, 114–116, 312–316.

$$\begin{aligned}
 \varepsilon) \quad \Delta \bar{G}' &= \bar{b}' \varphi_c + \bar{c}' \varphi_b + \bar{b}' \bar{c}' (\Delta \varphi_a - \Delta \mu), \\
 \bar{b}'_k &= \frac{\varphi_b}{\Delta \mu - \Delta \varphi_a}, \quad \bar{c}'_k = \frac{\varphi_c}{\Delta \mu - \Delta \varphi_a}, \quad \Delta \bar{G}'_k = \frac{\varphi_b \varphi_c}{\Delta \mu - \Delta \varphi_a}. \\
 \xi) \quad \Delta \bar{G}'' &= \bar{b}'' \varphi_c + \bar{c}'' \Delta \varphi_b + \bar{b}'' \bar{c}'' (\Delta \varphi_a - \Delta \mu), \\
 \bar{b}''_k &= \frac{\Delta \varphi_b}{\Delta \mu - \Delta \varphi_a}, \quad \bar{c}''_k = \bar{c}'_k, \quad \Delta \bar{G}''_k = \frac{\Delta \varphi_b \cdot \varphi_c}{\Delta \mu - \Delta \varphi_a}. \\
 \eta) \quad \Delta \bar{G}''' &= \bar{c}''' \Delta \varphi_a + \bar{a}''' \varphi_c - \bar{a}''' \bar{c}''' \Delta \mu, \\
 \bar{a}'''_k &= \frac{\Delta \varphi_a}{\Delta \mu}, \quad \bar{c}'''_k = \frac{\varphi_c}{\Delta \mu}, \quad \Delta \bar{G}'''_k = \frac{\Delta \varphi_a \cdot \varphi_c}{\Delta \mu}.
 \end{aligned}$$

### Diskussion

Die in den vorigen Abschnitten gewonnenen Beziehungen lassen zahlreiche Schlüsse auf die orientierte und nicht orientierte Kristallisation auf fremden Unterlagen zu, und man kann auf diese Weise viele experimentell gefundene Erscheinungen deuten.

1. Der Vergleich der Formeln für die Keimbildungsarbeiten zeigt, daß die heterogene Keimbildung immer gegenüber der homogenen bevorzugt erscheint, sofern  $\varphi^{AB} > 0$  ist. Dies ist eine lang bekannte Tatsache, die für zahlreiche Kristallisationsprozesse verwendet wird. Wie stark die Keimbildungshäufigkeit von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängt, zeigen z.B. Untersuchungen von NIELSEN<sup>19</sup> über die BaSO<sub>4</sub>-Fällung aus wäßrigen Lösungen.

2. Die Erniedrigung der Keimbildungsarbeit bei der Kristallisation auf Unterlagen ist aber auch noch von den  $\varphi$ - bzw.  $\sigma$ -Werten selbst abhängig. In wäßriger Lösung sind die  $\varphi$ -Werte erniedrigt. In erster Näherung ist diese Erniedrigung für  $\varphi^A$  und  $\varphi^B$  proportional  $\sqrt{\varphi^A}$  bzw.  $\sqrt{\varphi^B}$ , während die für  $\varphi^{AB}$  proportional  $\frac{1}{2} (\sqrt{\varphi^A} + \sqrt{\varphi^B})$  ist<sup>20</sup>. Wenn  $\varphi^{AB}$  kleiner oder nicht zu viel größer als  $\sqrt{\varphi^A \cdot \varphi^B}$  ist — was im allgemeinen der Fall sein wird —, gilt

$$(\Delta G_k - \Delta G'_k) \text{ (Lösung)} < (\Delta G_k - \Delta G'_k) \text{ (Dampf)}, \text{ da}$$

$$\Delta G_k - \Delta G'_k = \Delta G_k \varphi_a^{AB} / \varphi_a^A \text{ ist.}$$

<sup>19</sup> A. E. NIELSEN, Nucleation in barium sulfate precipitation. Acta chem. scand. **11** (1957) 1512–1515.

<sup>20</sup> Bezieht man die Aussage auf die  $\sigma$ -Werte, so muß man berücksichtigen, daß  $\sigma^{AB}$  unabhängig von der umgebenden nichtkristallinen Phase ist.

Das bedeutet, daß in Übereinstimmung mit den experimentellen Erfahrungen die heterogene Keimbildung gegenüber der homogenen in der Lösung weniger bevorzugt ist als bei der Kristallisation aus der Dampfphase. In der wäßrigen Lösung treten oft homogene und heterogene Keimbildung nebeneinander auf, während für die homogene Keimbildung aus der Dampfphase meist wesentlich höhere Übersättigungen erforderlich sind als für die heterogene.

3. Will man die Keimbildungshäufigkeit bei orientiertem mit der bei unorientiertem Aufwachsen vergleichen, so muß  $\varphi^{AB}$  um den Betrag  $\Delta\varphi_{or}$  erhöht bzw.  $\sigma^{AB}$  um den Betrag  $\Delta\sigma_{or}$  erniedrigt werden. Es ist dann  $\Delta G'_{k, unor} - \Delta G'_{k, or} = \Delta G'_{k, unor} \cdot \Delta\varphi_{or} / \Delta\varphi_a$ . Unter den gleichen Voraussetzungen wie im vorigen Falle ist  $\Delta\varphi_a$  (Dampf)  $>$   $\Delta\varphi_a$  (Lösung), während  $\Delta\varphi_{or}$  unabhängig von der umgebenden Phase ist. Daraus folgt, daß

$$(\Delta G'_{k, unor} - \Delta G'_{k, or})(\text{Lösung}) > (\Delta G'_{k, unor} - \Delta G'_{k, or})(\text{Dampf}) \text{ ist.}$$

Entsprechende Überlegungen für die zweidimensionale Keimbildung führen zu dem gleichen Ergebnis. Die orientierte Kristallisation ist also in der Lösung mehr bevorzugt als die in der Dampfphase. Untersuchungen, insbesondere von L. G. SCHULZ<sup>21,22</sup>, zeigen, daß bei der Kristallisation von Alkalihalogeniden auf Silber, Glimmer,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  auch aus wäßriger Lösung die Orientierungen erhalten werden können, die bei der Kristallisation aus der Dampfphase oft erst bei erhöhter Trägertemperatur entstehen.

4. Bei der Kristallisation an Stufen erfolgt eine weitere Erniedrigung der Keimbildungsarbeit. Auf diese Weise war es möglich, Spaltstufen atomarer Höhe von  $\text{NaCl}$  durch Aufdampfen von  $\text{Au}$  sichtbar zu machen, da  $\text{Au}$ -Keime bevorzugt an den Stufen entstanden<sup>23</sup>. SELLA, CONJEAUD und TRILLAT<sup>24</sup> zeigten, daß dabei nur die Orientierung

<sup>21</sup> L. G. SCHULZ, Growth of alkali halide crystals from the vapor phase and from solution onto substrates of mica. *Acta Crystallogr.* **4** (1951) 483—486; Overgrowths of alkali halides on  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{NaNO}_3$ . *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 264—265.

<sup>22</sup> L. G. SCHULZ, Oriented overgrowths of alkali halides on silver substrates. *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 266—268.

<sup>23</sup> G. A. BASSETT, A new technique for decoration of cleavage and slip steps on ionic crystals surface. *Phil. Mag.* [8] **3** (1958) 1042—1045; Nucleation of evaporated metal layers on single crystal substrates. IV. Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie, Berlin 1958; Springer Verlag, 1960, Band I, 512—515.

<sup>24</sup> C. SELLA, P. CONJEAUD und J. J. TRILLAT, Nouvelle méthode d'étude par microscopie électronique de la structure superficielle des faces de clivages d'halogénures alcalins. IV. Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie, Berlin 1958; Springer Verlag, 1960, Band I, 508—512.



$(100)_{\text{Au}} \parallel (100)_{\text{NaCl}}$  mit  $[110]_{\text{Au}} \parallel [110]_{\text{NaCl}}$  an den Spaltstufen erfolgt, während die Orientierungen mit  $(111)_{\text{Au}} \parallel (100)_{\text{NaCl}}$  nur auf der glatten Fläche zu finden sind.

5. Durch die Kristallisation auf Unterlagen wird auch die Keimform verändert. Es ist  $a'_k < a_k$ , so daß die Höhe des Keimes kleiner wird, während die Grundfläche (a) in Form und Größe gleich bleibt. Bei der Kristallisation an einer Stufe ändern sich alle Kantenlängen, indem  $a''_k$  und  $b''_k$  kleiner als  $a'_k$  bzw.  $b'_k$  und  $c''_k > c'_k$  wird. BAUER<sup>12</sup> versuchte zwischen der Form epitaktisch gewachsener Kristalle und der Keimbildungshäufigkeit verschiedener Orientierungen Schlüsse zu ziehen. Dies ist aber nicht möglich, da keine Proportionalität zwischen der Flächengröße in der Gleichgewichts- und Wachstumsform erwartet werden kann.

6. Die Frage, ob sich auf einer fremden Unterlage ein zwei- oder ein dreidimensionaler Keim bildet, wurde ebenfalls von BAUER<sup>12</sup> behandelt. Er behauptet, daß eine zweidimensionale Keimbildung nur dann stattfinden kann, wenn

$$\sigma_u = \sigma + \sigma_g$$

ist<sup>25</sup>. In unserer Bezeichnungsweise bedeutet dies

$$\sigma_a^B = \sigma_a^A + \sigma_a^{AB} \text{ oder } \varphi_a = \varphi_a^{AB} \text{ bzw. } \Delta\varphi_a = 0.$$

Die Gleichungen für den Fall  $\varepsilon$  und  $\xi$  zeigen jedoch, daß eine zweidimensionale Keimbildung immer dann auftreten kann, wenn  $\Delta\mu - \Delta\varphi_a > 0$  ist. Der Grenzfall  $\Delta\mu - \Delta\varphi_a = 0$  bedeutet, daß hier die zweidimensionale Keimbildungsarbeit unendlich ist; d.h. eine monomolekulare Schicht auf der Unterlage hat eine Sättigungskonzentration, die durch diese Beziehung gegeben ist. Ist  $\Delta\varphi_a > 0$ , also  $\varphi_a^{AB} > \varphi_a$ , so kann eine zweidimensionale Keimbildung bereits bei Untersättigung ( $\Delta\mu < 0$ ) auftreten. Ein Wachstum der zweiten und der folgenden Schichten ist dann erst bei  $\Delta\mu > 0$  möglich. Die Untersuchungen von STRANSKI<sup>5</sup> und KRASTANOW<sup>6</sup> zeigen, wie die Verhältnisse beim Aufwachsen von Ionenkristallen aufeinander sind; hier geht die Reichweite der Kräfte über die benachbarte Schicht hinaus. Auch in diesem Fall ist die Bildung von zweidimensionalen Keimen bei Untersättigung möglich.

Die Beziehung von BAUER  $\Delta\varphi_a = 0$  besagt also, daß nur bei  $\Delta\mu > 0$  eine zweidimensionale Keimbildung möglich ist. Durch das

<sup>25</sup> Bei  $\sigma_u > \sigma + \sigma_g$  soll die Abscheidung keimlos erfolgen.

Vorhandensein von Stufen auf der Oberfläche (§) wird die zweidimensionale Keimbildungsarbeit erniedrigt, die Grenzkonzentration, bei der der unendlich große Keim stabil ist, bleibt aber unverändert.

7. Für den Fall  $\Delta\varphi_a > 0$  und  $\Delta\mu > \Delta\varphi_a$  können zwei- und dreidimensionale Keime nebeneinander auftreten; es zeigt sich jedoch, daß  $\Delta G_k < \Delta \bar{G}_k$  ist, solange  $\Delta\mu < 2\Delta\varphi_a$  bleibt. Bei  $\Delta\mu = 2\Delta\varphi_a$  wird  $\Delta G_k = \Delta \bar{G}_k$ ; da  $a'_k$ , die Zahl der Bausteine des dreidimensionalen Keimes in der  $a$ -Richtung, 1 wird, sind hier der drei- und der zweidimensionale Keim identisch. Für  $\Delta\mu > 2\Delta\varphi_a$  hat der dreidimensionale Keim keinen physikalischen Sinn mehr, da  $a'_k < 1$  ist.

Man kann also vier Bereiche für die Keimbildung auf fremder Unterlage unterscheiden:

a)  $\Delta\varphi_a < 0; \Delta\mu > \Delta\varphi_a \quad (\Delta\sigma_a < 0; \Delta \bar{G}_{aFl} > 2\Delta\sigma_a).$

Es können nur zweidimensionale Keime in monomolekularer Schicht auftreten.

b)  $\Delta\varphi_a > 0; 0 < \Delta\mu < \Delta\varphi_a \quad (\Delta\sigma_a > 0; 0 < \Delta \bar{G}_{aFl} < 2\Delta\sigma_a).$

Es können nur dreidimensionale Keime auftreten.

c)  $\Delta\varphi_a > 0; \Delta\varphi_a < \Delta\mu < 2\Delta\varphi_a \quad (\Delta\sigma_a > 0; 2\Delta\sigma_a < \Delta \bar{G}_{aFl} < 4\Delta\sigma_a).$

Es können zwei- und dreidimensionale Keime nebeneinander auftreten; es ist jedoch  $\Delta G_k < \Delta \bar{G}_k$ .

d)  $\Delta\varphi_a > 0; \Delta\mu > 2\Delta\varphi_a \quad (\Delta\sigma_a > 0; \Delta \bar{G}_{aFl} > 4\Delta\sigma_a).$

Dreidimensionale Keime sind hier physikalisch sinnlos. Die Keimbildungsgrößen sind durch die Beziehungen für die zweidimensionale Keimbildung gegeben.

Für die Grenzen zwischen diesen Bereichen gilt folgendes:

A.  $\Delta\varphi_a = 0; \Delta\mu = 0 \quad (\Delta\sigma_a = 0; \Delta \bar{G}_{aFl} = 0),$

$$\Delta G_k, \Delta \bar{G}_k = \infty.$$

B.  $\Delta\varphi_a > 0; \Delta\mu = \Delta\varphi_a \quad (\Delta\sigma_a > 0; \Delta \bar{G}_{aFl} = 2\Delta\sigma_a).$

$$\Delta \bar{G}_k = \infty; \Delta G_k \text{ hat einen endlichen Wert.}$$

C.  $\Delta\varphi_a > 0; \Delta\mu = 2\Delta\varphi_a \quad (\Delta\sigma_a > 0; \Delta G_{aFl} = 4\Delta\sigma_a),$

$$\Delta \bar{G}_k = \Delta G_k.$$

Eine keimlose Abscheidung, wie sie BAUER<sup>12</sup> für alle  $\Delta\varphi_a < 0$  annimmt, kann erst erfolgen, wenn die Übersättigung so groß ist, daß eine Randlänge des zweidimensionalen Keims kleiner als eine Bausteinlänge wird ( $\bar{h}'_k, \bar{c}'_k < 1$ ) oder wenn die aufwachsende Fläche keine Gleichgewichtsformfläche ist (vgl.<sup>16,17</sup>). Wie die Gleichungen für  $\gamma$ ) und  $\xi$ ) zeigen, wird durch Aufwachsen von Keimen an Stufen nicht nur die Keimbildungsarbeit erniedrigt, sondern auch die Grenze (C) für den Übergang von der drei- zur zweidimensionalen Keimbildung verschoben. Man erhält diese Bedingung, wenn man in  $\gamma$ )  $a''_k = 1$  setzt.

8. Die Bildung von Adsorptionsmischkristallen, wie sie KLEBER<sup>13</sup> behandelt, ist auch von der Keimbildungsarbeit bei der Kristallisation auf Unterlagen abhängig. Es bilden sich dabei ein- oder mehrmolekulare Schichten der Komponenten A und B aufeinander. Im Gegensatz zur Epitaxie kristallisieren hier beide Komponenten aus. In einer Netzebene ist immer nur eine Komponente vorhanden.

Es soll  $\varphi^A > \varphi^B$  sein. Für den Fall, daß  $\varphi^A, \varphi^B > \varphi^{AB}$ , also  $\Delta\varphi^A, \Delta\varphi^B > 0$  sind, ist bei beiden Komponenten das Wachstum auf art-eigener Unterlage bevorzugt. Auf artfremder Unterlage bilden sich dreidimensionale Keime, die nur bei  $\Delta\mu^A > 2\Delta\varphi^A$ , bzw.  $\Delta\mu^B > 2\Delta\varphi^B$  in zweidimensionale Keime übergehen. Hier bilden sich keine Adsorptionsmischkristalle, sondern jede Komponente kristallisiert einzeln aus.

Ist dagegen  $\varphi^A > \varphi^{AB} > \varphi^B$  also  $\Delta\varphi^A > 0, \Delta\varphi^B < 0$ , so bildet die Komponente B bereits bei Untersättigung zweidimensionale Keime auf der Unterlage. A wächst dagegen auf B nur über dreidimensionale Keime, die bei Steigerung der Übersättigung in zweidimensionale übergehen können, auf. Das sind die von KLEBER behandelten Adsorptionsmischkristalle.

Bei der dritten Möglichkeit mit  $\varphi^{AB} > \varphi^A, \varphi^B$  scheiden sich beide Komponenten bevorzugt auf der Unterlage ab, so daß Adsorptionsmischkristalle mit singulärer Zusammensetzung entstehen. Der Schichtaufbau dieser Kristalle ist dann A—B—A—B ....

9. Bei der orientierten Kristallisation auf Unterlagen ist häufig beobachtet worden, daß zunächst eine instabile Modifikation entsteht, während sich bei der homogenen Keimbildung direkt die stabile bildet. Die instabilen Modifikationen haben in diesem Fall die kleineren Keimbildungsarbeiten. Das Aufwachsen von Cs- und Tl-Halogeniden auf LiF, NaCl, KBr, Glimmer und Ag untersuchte SCHULZ<sup>22,26</sup>; zum

<sup>26</sup> L. G. SCHULZ, Polymorphism of cesium and thallium halides. Acta Crystallogr. 4 (1951) 487—489.

Teil entsteht an Stelle des CsCl-Typs der NaCl-Typ in dünner Schicht. Bei der Erzeugung von Anlaufschichten durch doppelte Umsetzung erhielt SCHWAB<sup>27</sup> instabiles  $\beta$ -AgJ auf AgBr an Stelle von  $\gamma$ -AgJ.

COCCHI und FERRONI<sup>28</sup> fanden schließlich, daß sich NaBr auf PbS teils orientiert, teils unorientiert abscheidet. Die Umwandlung von kubischem NaBr in monoklines NaBr  $\cdot$  2H<sub>2</sub>O bei 50,7° findet nur bei den nicht orientiert aufgewachsenen Kristallen spontan statt; die Umwandlung der orientiert aufgewachsenen Kristalle ist dagegen durch eine Keimbildungsarbeit gehemmt.

Herrn Professor Dr. I. N. STRANSKI gilt mein herzlichster Dank für die Förderung und kritische Durchsicht der Arbeit.

---

<sup>27</sup> G.-M. SCHWAB, Orientierte Bildung von  $\beta$ -AgJ auf AgBr. Naturwiss. **31** (1943) 322; Crystallite orientation in coating films. III. Orientation of silver iodide upon silver bromide. Trans. Faraday Soc. **43** (1947) 715—723.

<sup>28</sup> M. COCCHI und E. FERRONI, Die verschiedenen Orientierungen von NaBr auf PbS und die Umwandlung von NaBr  $\rightarrow$  NaBr  $\cdot$  2H<sub>2</sub>O. Z. physik. Chem. Neue Folge **13** (1957) 324—334.



## Untergrundkorrektur für Einkristall-Zählrohr-Diffraktometer

Von **KARL FISCHER**<sup>1</sup> und **THEO HAHN**

Mineralogisches Institut der Universität Frankfurt am Main

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 17. Oktober 1960, in endgültiger Form am 9. Januar 1961)

### Abstract

In measuring single-crystal intensities by means of a single-crystal counter diffractometer, different kinds of background occur. These are discussed. A simple technique is suggested for correction for the background. The method suggested yields accuracy without involving loss of diffracted energy such as occurs with the use of a monochromator.

### Auszug

Verschiedene Arten von Untergrund bei der Messung von Einkristall-Intensitäten mit Zählrohrdiffraktometern werden diskutiert. Es wird eine einfach anwendbare Methode zur Korrektur der integralen Reflexintensität auf Untergrund angegeben, die nahezu ohne Energieverlust arbeitet und hohe Genauigkeit der Intensitätsmessung erlaubt.

Für die genaue Messung von Einkristall-Röntgenreflexen werden in jüngster Zeit in zunehmenden Maße Zählrohre eingesetzt. Eines der wesentlichen Probleme dieser Messungen liegt in der Unterdrückung und — da dies nie vollständig möglich ist — der genauen Festlegung des Untergrundes. Stets ergibt sich erstens ein meist niedriger glatter Untergrund, der durch inkohärente und Fluoreszenz-Streuung der Röntgenstrahlen im Kristall und in den benachbarten Luftpartien sowie durch kosmische und radioaktive Strahlung hervorgerufen wird und somit unabhängig von den einzelnen Bragg-Reflexen ist. Seine Höhe ist eine kontinuierliche Funktion des Beugungswinkels  $\vartheta$  (wobei vernachlässigt ist, daß der Anteil, der auf thermischer Streuung beruht, im reziproken Raum nicht völlig strukturlos ist).

---

<sup>1</sup> Jetzt: Massachusetts Institute of Technology, School for Advanced Study, Cambridge, Mass.

Daneben tritt zweitens ein meist erheblich stärkerer, durch Reflexion des „weißen“ Röntgenlichtes an einer Netzebene entstandener Untergrundsanteil, der an den Beugungsprozeß gebunden und schwieriger zu erfassen ist, da er von Reflex zu Reflex in seiner Stärke wechselt und strichartig auf den Nullpunkt des reziproken Gitters gerichtet ist, wie dies etwa durch die ausgeschmierten Streifen

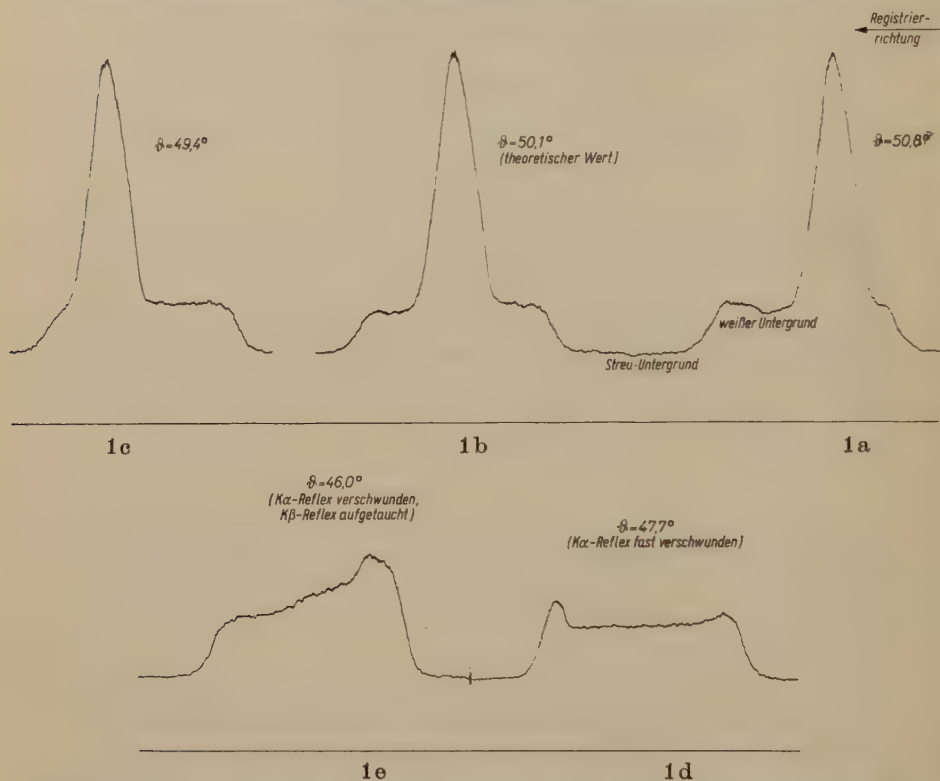


Abb. 1. Reflex (12.0.0) von Gismondin, Mo-Strahlung, unfiltriert (um kurzwellige Bremsstrahlung nicht abzuschneiden), 54 kV, 16 mA, gemessen mit verschiedenen Höhenwinkel-Einstellungen ( $\theta$ ) des Szintillations-Zählers. Registrier-Richtung von rechts nach links; rechts von jedem Reflex (vorher) kurzwellige, links davon (danach) langwellige Bremsstrahlung, entsprechend dem in Abb. 4 und 5 gezeigten Drehsinn

einer Weissenberg-Aufnahme angedeutet wird. Durch Monochromasie des Primär- oder besser des abgebeugten Strahles kann dieser Anteil zwar eliminiert werden, doch bedeutet dies einen solchen Intensitätsverlust der Nutzstrahlung, daß diese Methode dadurch meist unbrauchbar wird.

Im folgenden soll das Auftreten und die Art dieses „weißen“ Abbeugungsuntergrundes bei Einkristall-Diffraktometern besprochen und eine Methode zu seiner Korrektur angegeben werden, die keinen Energieverlust der Nutzstrahlung bedingt.

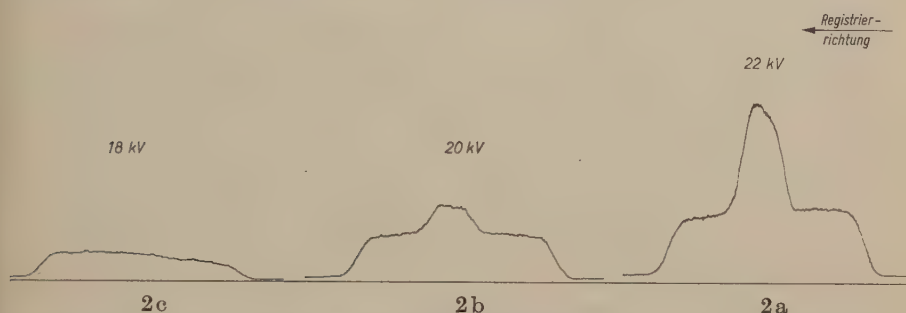


Abb. 2. Reflex (600) von Gismondin, Mo-Strahlung, unfiltriert, bei wechselnder Röhrenspannung und gleichem Röhrenstrom von 30 mA

Bei unseren Messungen (feststehendes Zählrohr, rotierender Kristall) an einem nach dem Weissenberg-Prinzip arbeitenden Gerät<sup>2</sup>, stellten wir bei einer Anzahl von Reflexen satellitenartige Buckel fest, die sich über dem allgemeinen, glatten „Streu“-Untergrund

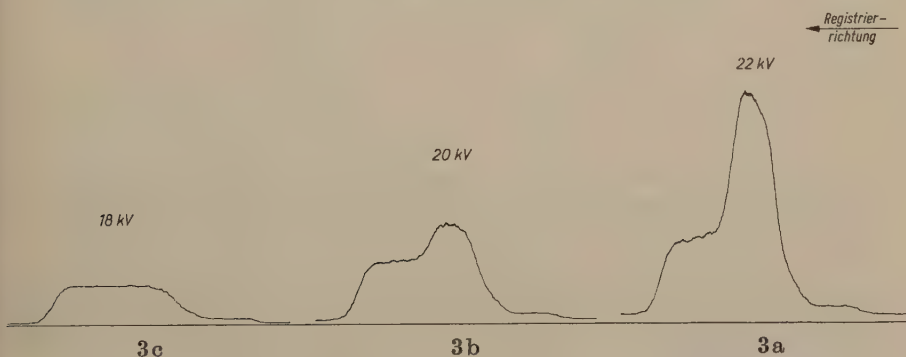


Abb. 3. Analog Abb. 2, aber mit Zr-Filter, welches das kurzwellige Ende der Bremsstrahlung abschneidet

erhoben (Abb. 1 bis 3) und deren Erklärung erst nach einigen Versuchen möglich war:

1. Ändert man bei konstant gehaltenem Öffnungswinkel  $\Delta$  des Zählrohres den eingestellten Höhenwinkel  $\vartheta$ , so „wandert“ der eigentliche Reflex auf dem Buckel (Abb. 1), wobei sich die Länge des Buckels

<sup>2</sup> THEO HAHN, Ein Einkristall-Zählrohr-Diffraktometer. Fortschritte Mineral. 38 (1960) 193–194.

nicht ändert. Man kann sogar den Buckel nahezu unverändert (ohne den Reflex darauf) erhalten, indem man den Winkel  $\vartheta$  genügend weit von seinem theoretischen Wert entfernt, so daß der Reflex selbst gerade nicht mehr in den Öffnungsbereich des Zählrohrs fällt. Dies ist in Abb. 1 d und 1 e gezeigt.

2. Erniedrigt man schrittweise die Hochspannung an der Röntgenröhre so, daß bei konstantem Röhrenstrom die Anregungsspannung des Anodenmaterials unterschritten wird, so verschwindet der Reflex, wie zu erwarten, während der Buckel in seiner Form im wesentlichen

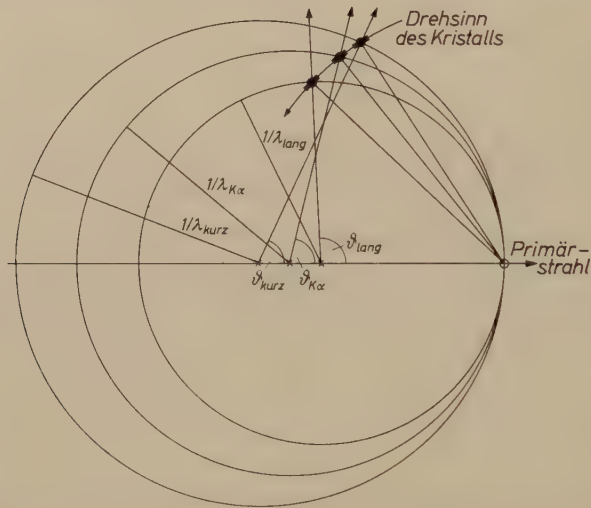


Abb. 4. Ewaldsche Darstellung (Gitterkonstanten  $a_i^*$ , Radius der Ausbreitungskugel  $R = 1/\lambda$ ) der Registrierung eines Äquatorreflexes; neben dem reziproken Gitterpunkt sind auch die reziproken Gitterscheibchen eingezeichnet (siehe Text)

erhalten bleibt. Dies ist in Abb. 2 und 3 für Mo-Strahlung (Anregungsspannung 20 kV) gezeigt. (Mit Cu-Strahlung ließe sich dieser Versuch ebenso durchführen; wegen der niedrigen Anregungsspannung von 9,0 kV konnte er aber bei unserer Apparatur nicht ausgeführt werden.)

Aus diesen beiden Versuchen ergibt sich, daß der Buckel von weißer Strahlung herrührt, die an der gleichen oder einer „benachbarten“ Netzebenenschar reflektiert wird.

Das Zustandekommen dieses Effektes läßt sich mit Hilfe des reziproken Gitters auf zweierlei Arten beschreiben, einmal in der Ewaldschen (Radius der Ausbreitungskugel  $R = \frac{1}{\lambda}$ , reziproke Gitterkonstanten  $a_i^*$ ), zum anderen in der Laueschen Darstellung



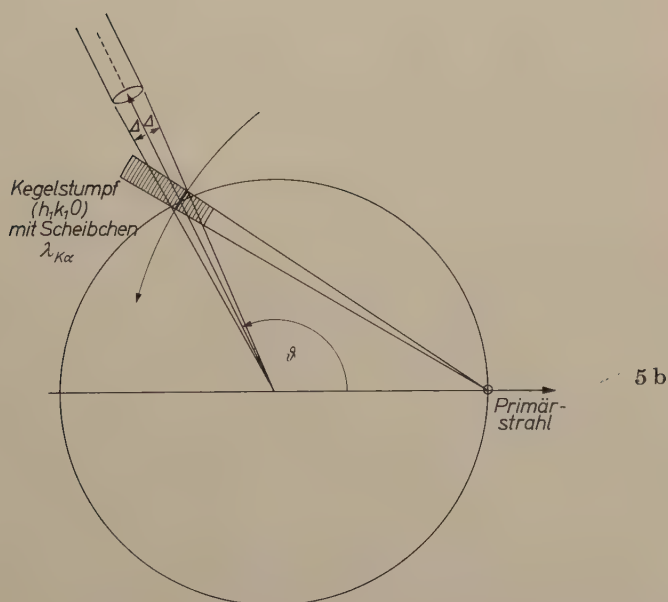
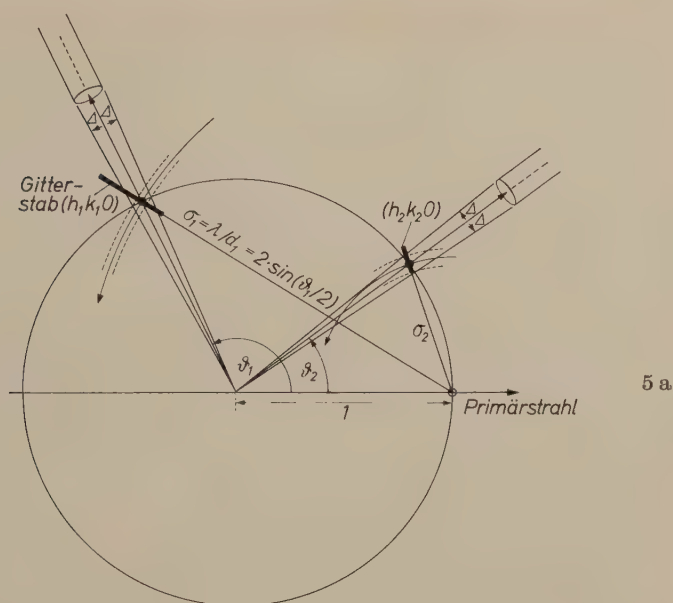


Abb. 5. Lauesche Darstellung (Gitterkonstanten  $\lambda a_i^*$ ,  $R = 1$ ) der Registrierung von Äquatorreflexen bei gleichbleibender Zählrohröffnung  $\Delta$ ; nur der von den punktierten Linien eingeschlossene Teil des reziproken Gitterstriches bzw. Kegels fällt in das Zählrohr. a) idealer Kristall, b) Mosaikkristall

(Radius  $R = 1$ , reziproke Gitterkonstanten  $\lambda a_i^*$ ). Die beiden Konstruktionen gehen durch eine Dehnung bzw. Schrumpfung des reziproken Gitters und der Ausbreitungskugel bezüglich des Nullpunktes des reziproken Gitters auseinander hervor, derart, daß einmal (Ewaldsche Darstellung, Abb. 4) reziproke Gitterpunkte<sup>3</sup> und ein Spektrum von Ausbreitungskugeln für jede Wellenlänge entstehen, zum anderen (Lauesche Darstellung) nur eine Ausbreitungskugel bleibt, während die reziproken Gitterpunkte zu einem auf den Ursprung gerichteten Strich<sup>4</sup> verschmiert sind.

In Abb. 4 ist die Ausbreitungskugel in der EWALDSchen Darstellung gegeben. Bei Drehung des reziproken Gitters in dem in der Abbildung angegebenen Drehsinn wandert der Punkt  $hk0$  so durch die Reflexionsstellung, daß er zunächst Oberflächen kurzwelliger Ausbreitungskugeln, dann die der charakteristischen Strahlung, endlich Oberflächen langwelliger Ausbreitungskugeln durchsticht. Es erscheint also bei der Registrierung des Reflexes zunächst ein von kurzwelliger „weißer“ Strahlung herrührender Untergrund (mit  $\vartheta < \vartheta_{K\alpha}$ ), dann der eigentliche Reflex und schließlich der langwellige Untergrund (mit  $\vartheta > \vartheta_{K\alpha}$ ). Wollen wir den Anteil der Strahlung, der in das Zählrohr fällt, betrachten, so eignet sich die Ewaldsche Darstellung der Abb. 4 nur schlecht, da die zu einzelnen Wellenlängen gehörenden abgelenkten Strahlen von verschiedenen Mittelpunkten der entsprechenden Ausbreitungskugel ausgehen.

Hier ist die Lauesche Darstellung angebracht, wie dies Abb. 5a für den Idealkristall und Abb. 5b für den Mosaikkristall zeigen. Da die Länge des reziproken Gitterstriches vom angebotenen Wellenlängenbereich abhängt, der für alle Reflexe konstant ist, ist die Länge des Striches ein fester Bruchteil des jeweiligen reziproken Gittervektors für die charakteristische Strahlung. Jedem Punkt des Striches (bzw. jedem Scheibchen des Kegelstumpfes<sup>4</sup>) ist gleichsam ein Gewicht zugeordnet, welches die abgelenkte Intensität der entsprechenden Wellenlänge wiedergibt. Hieraus folgt, daß bei Reflexen mit kleinem  $\vartheta$  ein größerer Anteil des „Striches“ in den Öffnungswinkel des Detektors

<sup>3</sup> Bei einem Mosaikkristall wird jeder reziproke Gitterpunkt in ein (im Idealfall) kreisförmig begrenztes Stück einer Kugeloberfläche verschmiert, dessen Größe und „Dichte“ von der Winkelverteilung der einzelnen Mosaikblöckchen gegeneinander herrührt. Jedem Blöckchen entspricht ein Punkt des Scheibchens. Dies ist in Abb. 4 angedeutet.

<sup>4</sup> Für den Fall eines Mosaikkristalls wird der Strich zu einem Kegelstumpf erweitert (Abb. 5b).

fällt als bei solchen mit größerem  $\vartheta$ . Dies entspricht der Beobachtung: Der relative Anteil des Buckels fällt mit steigendem  $\vartheta$  rasch ab, es tritt bei höheren Beugungswinkeln eine „Verdünnung“ der weißen Strahlung auf einen größeren  $\vartheta$ -Bereich ein.

Verringert man bei konstantem  $\Delta$  den Abbeugungswinkel  $\vartheta$ , so wird vor dem eigentlichen Reflex ein längerer Buckel kurzwelliger Strahlung registriert, während der langwellige Buckel verkürzt wird. Analoges gilt für die Vergrößerung von  $\vartheta$  (siehe Abb. 1).

Die bisherigen Überlegungen wurden der Einfachheit halber an der Äquatorebene des reziproken Gitters abgeleitet. Für höhere Schichtlinien ergibt sich qualitativ das gleiche Bild, sofern die Eintrittsblende des Detektors kreisförmigen Querschnitt hat.

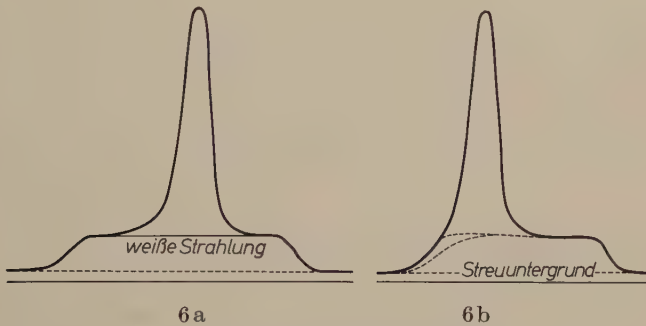


Abb. 6. Erläuterung siehe<sup>6</sup>

Die hier gegebene Erklärung des Buckels erlaubt eine einfache Korrektur der registrierten Intensitätskurve für weißen Untergrund: Man berücksichtigt nur den Reflex oberhalb des Buckels und erhält somit die von der charakteristischen Strahlung der Röhre allein herrührende abgebeugte Intensität (Abb. 6a). Dabei wird auch derjenige Anteil der weißen Strahlung, der die gleiche Wellenlänge besitzt wie die charakteristische Strahlung, eliminiert, während dies bei Gebrauch eines Monochromators nicht der Fall ist. Für dieses Verfahren muß die Öffnung  $\Delta$  am Zählrohr genügend groß sein.

Die oben beschriebene „Verdünnung“ der weißen Strahlung kann genauer als eine Maßstabsänderung [mit  $\sin(\vartheta/2)$ ] der Wellenlängenskala in bezug auf eine bei verschiedenen Winkeln  $\vartheta$  angebrachte Zählrohröffnung  $\Delta$  aufgefaßt werden. Würde die Blendenöffnung  $\Delta$  vor dem Zählrohr ebenfalls mit  $\sin(\vartheta/2)$  vergrößert, so bliebe der ins Zählrohr fallende Wellenlängenbereich konstant, es läge also eine

Proportionalität zwischen der gemessenen Intensität von charakteristischer und Untergrundsstrahlung vor. Bei konstantem  $\Delta$  hingegen ist die „Proportionalitätskonstante“ von  $\vartheta$  abhängig.

Eine solche rechnerische Methode der Untergrundsbestimmung mittels Eichkurven hat COCHRAN<sup>5</sup> angewandt (es muß dabei noch eine zweite Eichkurve des „Streuuntergrundes“ als Funktion von  $\vartheta$  verwandt werden). Diese Korrektur ist aber auch nur dann zulässig, wenn der betrachtete weiße Untergrund nur von der gerade gemessenen Netzebene herrührt, mit anderen Worten, wenn sich keine „höheren Harmonischen“  $\left(\frac{\lambda}{2}, \frac{\lambda}{3} \dots\right)$  der charakteristischen Wellenlänge  $\lambda$  im Spektrum befinden, die sich als Beitrag der Reflexe  $2h\ 2k\ 2l$  usw. der gemessenen Intensität von  $hkl$  in einer schwer zu erfassenden Weise überlagern. COCHRAN hat diese mit Hilfe ausgewogener Filter eliminiert<sup>5</sup>. Eine bequemere Methode (abgesehen von der Erniedrigung der Hochspannung der Röntgenröhre) ist die Impulshöhendiskriminierung. Der Vorteil der hier beschriebenen Methode scheint uns aber zu sein, daß weder Eichkurven noch ausgewogene Filter usw. nötig sind, da die Maxima stets über dem gesamten Untergrund gemessen werden. (Eine Unterdrückung der höheren Harmonischen ist natürlich, wie auch jede andere Form der Erniedrigung des Untergrundes, zur Erhöhung der Meßgenauigkeit von Vorteil.)

Eine gewisse Gefahr besteht in der üblichen Art der Messung mittels direkter Impulszählung von Reflex und Untergrund zu beiden Seiten des Reflexes: Liegen hier die beiden Untergrundsmeßpunkte nicht genau auf dem Buckel, sondern auf seinen Flanken oder gar dem Streuuntergrund, so kann ein erheblicher Fehler entstehen. Ein besonders arglistiger Fall ist etwa durch Abb. 3 angedeutet: Hier liegt die Absorptionskante des Zr-Filters so nahe der  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, daß das Filter auf der kurzwelligen Seite sogleich am Ende des Reflexes einsetzt, der „Buckel“ auf der langwelligen Seite also viel höher ist<sup>6</sup>. Eine Mittelung des „rechten“ und „linken“ Untergrundes wäre hier falsch. (Bei Cu-Strahlung ist die Ni-Absorptionskante genügend weit von der  $\text{CuK}\alpha$ -Wellenlänge entfernt, um den Buckel zu beiden Seiten des Reflexes erscheinen zu lassen. Für Mo-Strahlung sollte Niob als Filter-

<sup>5</sup> W. COCHRAN, A Geiger-counter technique for the measurements of integrated reflexion intensity. *Acta Crystallogr.* **3** (1950) 268—278.

<sup>6</sup> Je größer der Winkelbereich der Mosaikblöckchenverteilung, d.h. je dicker der Kegelstumpf in Abb. 5b ist, desto größer wird diese Schwierigkeit. Man kann dann unter Umständen nicht mehr entscheiden, wie die Untergrundskorrektur vorgenommen werden soll; dies wird durch Abb. 6b veranschaulicht.



folie an Stelle von Zr von Vorteil sein, da seine Absorptionskante günstiger liegt.)

Das hier beschriebene Meßverfahren kann außer zur Korrektur des Untergrundes auch zur Analyse der von der Röhre emittierten Strahlung verwandt werden, ganz analog einem gedrehten Monochromator-Kristall; wobei im Falle eines kleinen Kristalls nicht nur ein Reflex sondern eine größere Zahl von ihnen zur Analyse zur Verfügung steht. Dabei untersucht (wenn man die Ewaldsche Darstellung der Abb. 4 zugrunde legt) das dem Reflex  $hkl$  entsprechende „reziproke Gitterscheibchen“ als eine „Probe“ die Ausbreitungskugeln verschiedener Wellenlängen. Die Größe dieses Scheibchens bestimmt auch das Auflösungsvermögen der Messung. Noch geeigneter als die Anordnung des feststehenden Zählers ist hierbei eine synchrone Drehung von Zähler und Kristall im Verhältnis 2:1. Auf diese Weise kann vor jeder Meßreihe die Strahlungssituation und der Einfluß von Filtern, Impulshöhen Diskriminierung usw. überblickt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung der Apparaturen.

# Über die Anwendung von Ultramikrotomschnitten bei der elektronenoptischen Untersuchung von Tonen

Von **FRANZ-JÖRG ECKHARDT**

Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. Dezember 1959, in gekürzter Form am 31. Januar 1961)

## Abstract

A method is described by which clays may be loosely embedded and sections prepared with an ultramicrotome. The embedding medium used consisted of a mixture of butyl methacrylate and methyl methacrylate. For electron-optical work sections of about 300 Å thickness proved suitable.

Investigations on layer silicates, the sections of which were made perpendicular to the *ab* plane (plane of the layer), enables conclusions to be drawn regarding the thickness and shape of development of the individual particles. The relation of thickness to diameter of the plane of lamination was mostly found to lie between 1:10 and 1:20 in the clay minerals investigated. Electron-diffraction diagrams on single crystals of muscovite-illite and muscovite are reproduced and discussed.

The limits of the method are shown to depend largely on the relative difference between the hardness of the mineral and of the embedding medium. However, they vary also with the sensitivity of the diamond knives employed. It is apparent that this method of investigation can be applied to very friable rocks and powders containing no minerals of excessive hardness.

## Auszug

Es wird eine Methodik beschrieben, Tone locker einzubetten und mit einem Ultramikrotom Dünnschnitte anzufertigen. Als Einbettungsmittel dient ein Gemenge von Methacrylatbutylester und Methacrylatmethylester.

Für elektronenoptisches Arbeiten erwies sich eine Schnittdicke von etwa 300 Å als günstig.

Untersuchungen an Schichtsilikaten, deren Dünnschnitte senkrecht zur *ab*-Ebene (= Blättchenebene) hergestellt wurden, erlauben Aussagen über Dicke und Ausbildungsform der einzelnen Teilchen. Das Verhältnis Dicke zu Durchmesser der Blättchenebene wurde bei den untersuchten Tonmineralen meist zwischen 1:10 und 1:20 liegend gefunden.

Elektronenbeugungsaufnahmen an Einkristallen (Feinbereichsbeugung) von Muskovit-Illit und Muskovit werden gezeigt und diskutiert.

Die Grenzen der Methodik, die vornehmlich von dem relativen Härteunterschied Mineral-Einbettungsmittel, aber auch von der Empfindlichkeit der verwandten Diamantmesser abhängen, werden aufgezeigt. Es erweist sich, daß diese Untersuchungsmethodik bei sehr lockeren Gesteinen und Pulvern mit nicht zu harten Mineralen als Gemengeteilen anwendbar ist.

### Einleitung

Die herkömmlichen Methoden zur Herstellung von Präparaten für elektronenoptische Untersuchungen liefern von Tonmineralien solche Präparate, die lediglich Aussagen bezüglich der *ab*-Ebene der blättchenförmigen Schichtsilikate gestatten. Oft interessieren aber auch Eigenschaften, die elektronenoptisch nur durch Untersuchungen von Bereichen senkrecht oder geneigt zur *ab*-Ebene erhalten werden können.

PFEFFERKORN und URBAN (PFEFFERKORN u. a., 1957, URBAN u. a., 1957, 1958) berichteten als erste über die Anwendung von Ultramikrotomschnitten bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von Mineralen, insbesondere zur Untersuchung von Erscheinungsformen und Porenvolumen in Glaukoniten.

Die hier mitgeteilten Untersuchungsergebnisse von Einbettungs- und Dünnschnittversuchen an Pulvern reiner Tonminerale wurden im Rahmen der Arbeiten der Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover, über Form und Auftreten von Tonmineralen durchgeführt.

Die Dünnschnitte wurden mir freundlicherweise im Mikrotom-Labor der Fa. E. Leitz, Wetzlar, hergestellt. Ich bin hierfür der Fa. E. Leitz und insbesondere Herrn Dr. F. WALTER zu großem Dank verpflichtet. Die elektronenoptischen Arbeiten habe ich mit dem Siemens-Elmiskop 1 im Battelle-Institut e.V., Frankfurt/M., durchgeführt. Herrn Dr. G. SCHIMMEL und Fräulein H. GROTHE danke ich für ihre Unterstützung bei diesen Arbeiten.

### Präparationstechnik und elektronenmikroskopische Beobachtungen

Zur Präparation wurde das Pulver in mit einem Gemenge Metacrylatbutylester/Metacrylatmethylester gefüllte Gelatinekapseln gegeben. Als sehr günstiges Mischungsverhältnis erwies sich: 6 Teile Metacrylatbutylester zu 4 Teilen Metacrylatmethylester. Da Form und Größe der Gelatinekapseln den notwendigen Maßen des Schnittkörpers (länglich) angepaßt sind, setzen sich bei senkrechter Aufstellung der Kapseln die blättchenförmigen Tonminerale derart ab, daß nur Schnitte parallel der Sedimentationsebene möglich sind. Um Schnitte senkrecht

zur Blättchenebene zu ermöglichen, wurden die gefüllten und locker verschlossenen Gelatinekapseln bei beginnender Polymerisation um etwa  $70-80^{\circ}$  gekippt. Durch die beginnende Polymerisation wird ein Auslaufen des zunächst sehr dünnflüssigen Einbettungsmittels verhindert. Eine vollständige Polymerisation und Erhärtung wird durch Erwärmung ( $1/2-1$  Tag) auf  $42^{\circ}$  erreicht. Nach Erhärtung werden die Gelatinekapseln in Wasser abgeweicht und der „Probekörper“ zum Schneiden vorbereitet: Er wird mit einem Messer (oder einer Rasierklinge) zu einer vierseitigen Pyramide angespitzt derart, daß die Spitze der Pyramide sich dort befindet, wo die Dünnschnitte angefertigt werden sollen.



Abb. 1



Abb. 2

Abb. 1. Muskovit-Illit (Fithian, Illinois). Dünnschnitt senkrecht zur Sedimentationsebene. Linsenförmige Querschnitte von Tonmineralaggregaten. Schwarze Pyramide (Mitte) ist Quarz. Vergr. 10 000fach

Abb. 2. Muskovit-Illit (Morris, Illinois). Schnitt durch ein linsenförmiges Tonmineralaggregat bei stärkerer Vergrößerung, 20 000fach

Danach wird er in die vorgesehene Halterung des Ultramikrotoms gebracht. Es wurde der von Fa. Leitz hergestellte Ultramikrotom nach FERNANDEZ MORÁN benutzt (FERNANDEZ MORÁN, 1957; WALTER, 1958). Bei Verwendung eines Diamantmessers können mit diesem Gerät von in der beschriebenen Art eingebetteten Proben Dünnschnitte bis zu  $100 \text{ \AA}$  Dicke bei einer Größe von  $0,1$  bis  $1 \text{ mm}^2$  geschnitten werden.

Die Dünnschnitte für unsere Untersuchungen hatten eine Dicke von etwa  $300 \text{ \AA}$  und zeigten im Mikroskop stahlgraue Interferenzfarben. Diese Schnittdicke erwies sich im Verlaufe der beschriebenen Arbeiten als sehr günstig. Dickere Schnitte ( $500$  bis  $700 \text{ \AA}$  Stärke, gelbliche Interferenzfarben) zeigten im



Elektronenmikroskop eine zu hohe Eigenabsorption des Einbettungsmittels und daher einen zu geringen Kontrast Substanz-Einbettungsmittel. Dünnere Schnitte (100 Å, blaugraue Interferenzfarben) hatten nicht mehr den gewünschten „Zusammenhalt“ und neigten außerdem leicht zu Faltenbildungen in der Schnittfläche.

Bereits URBAN und PFEFFERKORN (1957) fanden eine Abhängigkeit der Güte der Paralleltextur der Tonminerale von der Fallhöhe des Materials im Einbettungsmittel bei der Herstellung des Präparates. Trotz der geringen Fallhöhe der Mineralpulver (1 bis 2 cm) in unserem Metaacrylatgemisch zeigten die Aufnahmen der Dünnschnitte bereits eine recht gute Paralleltextur der blättchenförmigen Minerale.

Die Aufnahmen zeigen, daß das Verhältnis Dicke zu Durchmesser der Blättchen (*ab*-Ebene) bei den von uns untersuchten Tonmineralen zwischen 1:10 und 1:20 liegt. Auch bei sehr feinkörnigem Material (Dicke etwa 50 bis 80 Å) trifft dies noch zu. Die Blättchen werden zu den Rändern hin dünner (Abb. 1), so daß sie im Dünnschnitt senkrecht zur Blättchenebene linsenförmig aussehen. Dickere Kristalle sind meist aus mehreren dünneren Individuen (100 bis 300 Å) aufgebaut (Abb. 2). Es hat sich aber auch ergeben, daß nicht jedes Teilchen „durchgeschnitten“ wird. Oft gleiten die Blättchen in die Schnittebene hinein, oder klappen beim Schneiden um. Besonders deutlich zeigt sich dies mit Hilfe der Feinbereichsbeugung, denn es wurden noch relativ oft Beugungsdiagramme der *ab*-Ebene (= Blättchenebene) erhalten.

Abb. 3 zeigt als einen „Nachteil“ dieser Methodik: Gelegentlich zerreißen die Blättchen wegen der intensiven mechanischen Beanspruchung. Ferner können sich Falten und Wellen in den Mikrotomschnitten störend auswirken. Obwohl die Mikrotomschnitte mit Chloroform „gestreckt“ werden, bevor man sie auf die Objektträger bringt, lassen sich Falten und Wellen nie völlig vermeiden.

Es ist nun aber nicht möglich, jegliches Material — auch eingebettet — mit dem Ultramikrotom zu schneiden. Die sehr feinen Schnittkanten der Diamanten (etwa 100 Å stark, nach FERNANDEZ MORÁN, 1957) brechen bei zu intensiver Beanspruchung aus. Es kann ferner geschehen, daß zu harte Minerale nicht mehr geschnitten werden, sondern aus den Dünnschnitten ausbrechen oder die Schnittkante des Diamanten beschädigen, wie z.B. die Quarze bei unseren Versuchen. Das Ausbrechen ist vom relativen Härteunterschied des jeweiligen Minerals zum Einbettungsmittel abhängig. Ist der Unterschied zu groß, brechen die Körner aus. Durch die maximal erreichbare Härte des Metaacrylates sind daher

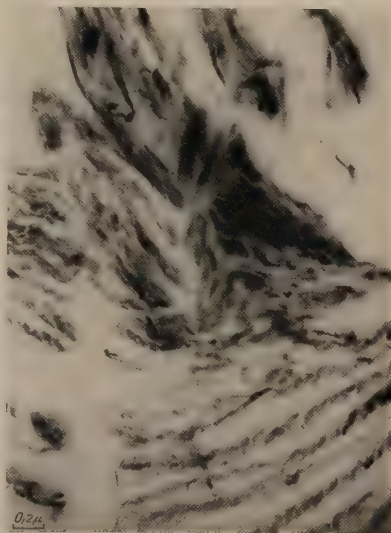


Abb. 3. Muskovit-Illit (Morris, Illinois). Durch mechanische Beanspruchung zerrissene Tonmineral-Blättchen. Vergr. 20000fach

der Methode Grenzen gesetzt. Aus der Mikroskopie als Einbettungsmittel bekannte Kunstharze (Pallatal, Plexigum und andere) waren zur Herstellung von Schnitten zu hart bzw. zu spröde.

Es können nur sehr lockere Gesteine oder Pulver eingebettet und dann geschnitten werden. Der Zwischenraum (bzw. Porenraum) zwischen den einzelnen Partikeln muß groß genug sein, daß das Einbettungsmittel genügend eindringen kann, damit im Dünnschnitt der notwendige „Zusammenhalt“ vorhanden ist. Bei Tonsedimenten sind diese Voraussetzungen meist erfüllt. Die Methodik ist nach den bisherigen Erfahrungen durchaus geeignet, sedimentpetrographische Untersuchungen durchzuführen (URBAN und URBAN, 1958).

### Elektronenbeugung

Das Hauptinteresse der Untersuchungsreihe galt der Elektronenbeugung an Einkristallen (Feinbereichsbeugung). Beugungsaufnahmen der *ab*-Ebene von Schichtsilikaten sind verschiedentlich beschrieben und indiziert worden (ECKHARDT, 1958; RADZIEWSKI und BALDEN, 1959; RANG, 1953; SUTO und UYEDA, 1956).

Beugungsaufnahmen von Tonmineralen mit Basisreflexen (*00l*) erhielten MITRA und RAO (1955) und SWJAGIN (1957a, b), indem sie den Elektronenstrahl die Oberfläche des Präparatträgers (poliertes Metall) streifen ließen. SWJAGIN (1957b) gelang es so, die Kristallstruktur von Seladonit zu bestimmen.

Es wurden von uns zunächst einige Muskovit-Illite (Fithian und Morris, Illinois) und Muskovit untersucht. Für die Indizierung der Beugungsdiagramme wurden folgende Daten verwandt (nach STRUNZ, 1957):

#### 1. Muskovit-Illit (= 1Md-Muskovit):

$$a \approx 5,2 \text{ \AA}, b \approx 9,0 \text{ \AA}, c \approx 10,0 \text{ \AA}, \beta \approx 96^\circ,$$

Raumgruppe für 1M-Muskovit:

$$C_{2h}^3 = C2/m \quad (\text{HENDRICKS und JEFFERSON, 1939})$$

$$C_s^3 = Cm \quad (\text{PABST, 1955}).$$

Auslöschungen (für beide Raumgruppen gleich):

$$(hkl) \text{ für } h + k \neq 2n.$$

#### 2. Muskovit (2M-Muskovit):

$$a = 5,19 \text{ \AA}, b = 9,04 \text{ \AA}, c = 20,08 \text{ \AA}, \beta = 95^\circ 30',$$

Raumgruppe für 2M-Muskovit:  $C_{2h}^6 = C2/c$ .

Auslöschungen:  $(hkl)$  für  $h + k \neq 2n$

$$(h0l) \text{ für } h \neq 2n, l = 2n.$$

Die Abb. 4 bis 7 zeigen einige Beugungsdiagramme von Muskovit-Illit und Muskovit, sowie zugehörige Indizierungen. Infolge der hohen Intensität des Primärstrahles sind in den Abb. 4a und 5a die ersten Ordnungen der (00 $l$ )-Serie nicht erkennbar. Die quantitative Ausmessung erfolgte auf den Originalaufnahmen unter Berücksichtigung der üblichen Korrekturen (Gold-eichaufnahmen). Als Indizierungshilfe wurden die jeweils den Diagrammen entsprechenden Ebenen des reziproken Gitters unter Verwendung der genannten Daten gezeichnet. Trotz beobachtbarer Verzerrungen auf den Abbildungen stehen die Meßergebnisse nicht im Widerspruch zu diesen „theoretischen“ Zeichnungen.

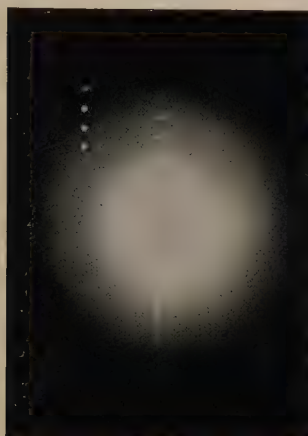


Abb. 4a



Abb. 4b

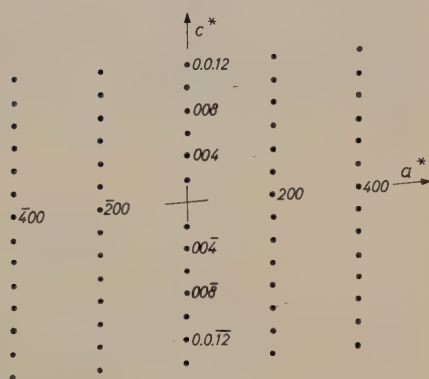


Abb. 4c

Abb. 4a. Muskovit. Elektronenbeugungsbild der  $a^*c^*$ -Ebene (die linke Punkt-reihe ist retuschiert)

Abb. 4b. Muskovit. Elektronenmikroskopisches Bild des Muskovit-Kristalles zu Abb. 4a. Vergr. 20 000fach

Abb. 4c.  $a^*c^*$ -Ebene des reziproken Gitters von 2M-Muskovit. Die Gitterpunkte, die auf Grund der Auslöschungsregel (siehe S. 40) im Beugungsdiagramm (Abb. 4a) den fehlenden Reflexen zuzuordnen sind, sind fortgelassen

Nicht in jedem Falle liegt bei der Feinbereichsbeugung der zu untersuchende Kristall derart symmetrisch in dem ausgeblendeten Bereich, daß eine bezüglich Belichtung gleichmäßige Aufnahme er-





schiedenen Identitätsperioden von  $[h0l]^*$ - und  $[\bar{h}0l]^*$ -Richtungen zu berücksichtigen. In der  $a^*c^*$ -Ebene von Muskovit (Abb. 4c), welche die  $[h0l]^*$ - und  $[\bar{h}0l]^*$ -Gitterstäbe enthält, ist der Unterschied zwischen den Identitätsperioden der  $[h0l]^*$ - und den zugehörigen  $[\bar{h}0l]^*$ -Richtungen sehr gut sichtbar. 2M-Muskovit und Muskovit-Illit können hier durch die verschiedene Indizierung von „ $l$ “ unterschieden werden („ $l$ “ für 2M-Muskovit entspricht  $\frac{1}{2}$  „ $l$ “ für Muskovit-Illit).

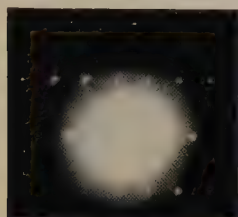


Abb. 6 a

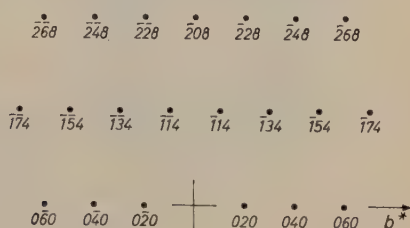


Abb. 6 b

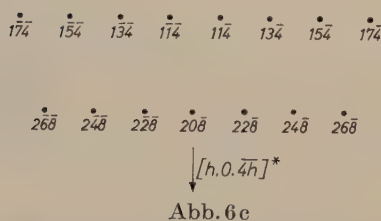


Abb. 6 c

Abb. 6a. Muskovit-Illit (Morris, Illinois; 1 Md-Muskovit). Elektronenbeugungsbild der Ebene  $[\bar{h}, 0, 4h]^* - b^*$

Abb. 6b. Muskovit-Illit (Fithian, Illinois). Elektronenmikroskopisches Bild des Feinbereiches zu Abb. 6a. Vergr. 30 600fach

Abb. 6c.  $[\bar{h}, 0, 4h]^* - b^*$ -Ebene des reziproken Gitters von 1M-Muskovit. Die Gitterpunkte, die auf Grund der Auslöschungsregel (siehe S. 40) im Beugungsbild (Abb. 6a) fehlen sollten, sind fortgelassen

Abb. 7a zeigt die Beugungsaufnahme der Ebene  $[hh0]^* - [0hh]^*$  von Muskovit-Illit (Abb. 7c). Die errechneten Winkel zwischen den Richtungen  $[hh0]^*$  und  $[0hh]^*$  (ungefähr  $64^\circ$ ) sowie zwischen  $[hh0]^*$  und  $[\bar{1}34]^*$  (ungefähr  $86^\circ$ ) zeigten sich auch im Beugungsdiagramm. Wie bereits oben angedeutet, muß in zur  $a^*b^*$ -Ebene geneigten Ebenen des reziproken Gitters zwischen  $b^*$  und  $[hh0]^*$  unterschieden werden. In Abb. 7d ist die  $b^* - [h, 0, 2h]^*$ -Ebene von Muskovit-Illit dargestellt. Auf den ersten Blick unterscheidet sie sich kaum von der  $[hh0]^* - [0hh]^*$ -Ebene des Muskovit-Illit (Abb. 7c). Lediglich die Winkel sind verschieden. So muß in der  $b^* - [h, 0, 2h]^*$ -Ebene  $b^* \wedge [h, 0, 2h]^* = 90^\circ$

sein;  $b^* \wedge [112]^*$  ist etwa  $69^\circ$ . Die Winkel zwischen den entsprechenden Richtungen der  $[hh0]^*-[0hh]^*$ -Ebene von Muskovit-Illit sind:  $[hh0]^* \wedge [\bar{1}34]^*$  etwa  $86^\circ$ ,  $[hh0]^* \wedge [0hh]^*$  etwa  $64^\circ$ .

Beugungsbilder der Ebene  $b^*-[h0h]^*$  von Schichtsilikaten ähneln in der Anordnung der Reflexe sehr solchen der  $a^*b^*$ -Ebene. Abb. 8a

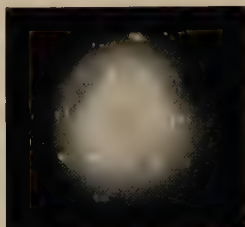


Abb. 7a

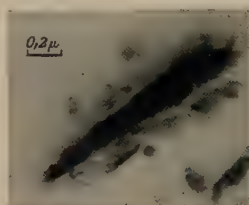


Abb. 7b

Abb. 7a. Muskovit-Illit (Morris, Illinois; 1Md-Muskovit), Elektronenbeugungsbild der Ebene  $[hh0]^*-[0hh]^*$

Abb. 7b. Muskovit-Illit (Morris, Illinois). Elektronenmikroskopisches Bild des Feinbereichs zu Abb. 7a. Vergr. 23 000fach

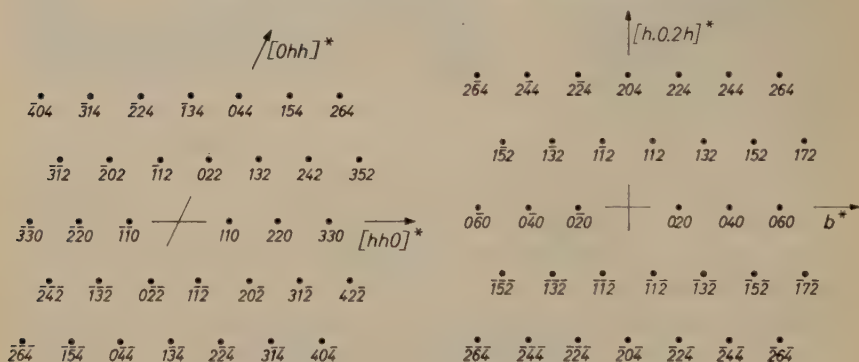


Abb. 7c

Abb. 7d

Abb. 7c.  $[hh0]^*-[0hh]^*$ -Ebene des reziproken Gitters von 1M-Muskovit. Die Gitterpunkte, die auf Grund der Auslöschungsregel (siehe S. 40) im Beugungsbild (Abb. 7a) fehlen sollten, sind fortgelassen

Abb. 7d.  $b^*-[h0h]^*$ -Ebene des reziproken Gitters von 1M-Muskovit. Die Gitterpunkte, die auf Grund der Auslöschungsregel (siehe S. 40) im entsprechenden Beugungsdiagramm fehlen sollten, sind fortgelassen

ist das Beugungsbild der  $b^*-[h0h]^*$ -Ebene von Kaolinit. Da der Aufnahmebereich mehrere Kristalle enthielt, sind in dem Diagramm auch noch Debye-Scherrer-Ringe zu sehen. Handelte es sich hier um ein Diagramm der  $a^*b^*$ -Ebene, so müßten die Reflexe  $(020)$ ,  $(\bar{1}10)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}0)$ ,

( $0\bar{2}0$ ), ( $1\bar{1}0$ ) und ( $110$ ) auf dem Bogen eines Debye-Scherrer-Kreises liegen. Andererseits liegen aber ( $1\bar{1}\bar{1}$ ), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), ( $1\bar{1}1$ ) und ( $111$ ) deutlich außerhalb des Debye-Scherrer-Kreises, auf dem sich ( $020$ ) und ( $0\bar{2}0$ ) befinden (Indizierung siehe Abb. 8c). Für Muskovit bzw. Muskovit-Illit ist diese Abweichung der Reflexe der Serie ( $111$ ) von dem ( $020$ )-Debye-Scherrer-Kreis geringer, da der im Vergleich zu Kaolinit größere Wert von  $c$  im reziproken Gitter einen entsprechend geringeren  $d^*$ -Wert für die Reflexe ( $111$ ) usw. bewirkt.

An dem Beugungsdiagramm Ebene  $[h0h]^*-b^*$  müßte es möglich sein, 2M-Muskovit von Muskovit-Illit zu unterscheiden. Auf Grund

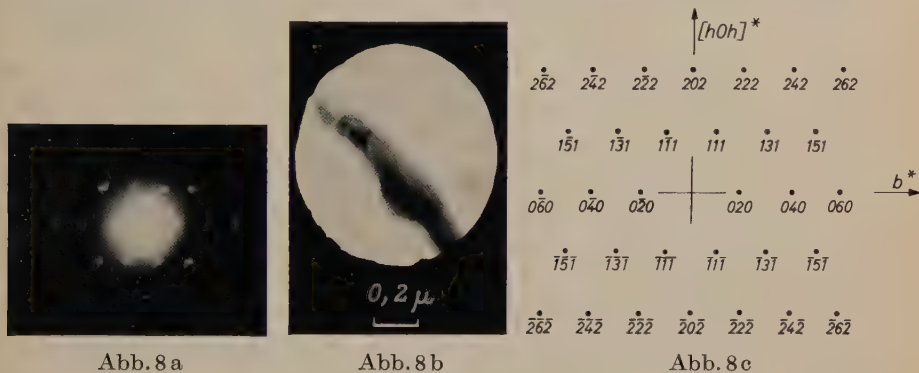


Abb. 8a. Kaolinit (Murfreesboro). Elektronenbeugungsbild der Ebene  $b^*-[h0h]^*$

Abb. 8b. Kaolinit (Murfreesboro). Elektronenmikroskopisches Bild des Feinbereiches zu Abb. 8a. Vergr. 30 000fach

Abb. 8c.  $b^*-[h0h]^*$ -Ebene des reziproken Gitters von Kaolinit. Die Gitterpunkte, die auf Grund der Auslöschungsregel (siehe S. 40) im Beugungsdiagramm (Abb. 8a) fehlen sollten, sind fortgelassen

der Auslöschungsregeln für 2M-Muskovit, nach der ( $h0l$ ) nur mit  $l = 2n$  vorhanden sein dürfen, kann von Muskovit-Illit nicht ein Diagramm erhalten werden, dessen Indizierung der Ebene  $[h0h]^*-b^*$  von 2M-Muskovit, jedoch mit Halbierung von „ $l$ “ entspräche [z. B. ( $202$ ) für 2M-Muskovit entspricht ( $201$ ) bei Muskovit-Illit]. Leider habe ich kein solches Diagramm finden können. Auch habe ich in den Beugungsaufnahmen der Muskovit-Illite noch keine Ausschmierungen von Reflexen beobachten können, die auf Grund von Fehlordnung zu erwarten wären. Die bisher erzielten Ergebnisse lassen sich jedoch mit den bekannten Strukturdaten von Muskovit und Muskovit-Illit (siehe S. 40) durchaus in Einklang bringen.

Diese Untersuchung sollte zeigen, daß es mit der hier beschriebenen Methodik möglich ist, auswertbare Beugungsdiagramme von Schichtsilikaten zu erhalten. Es bedarf zwar eines — zuweilen nicht unerheblichen — Zeitaufwandes, um Diagramme solcher Ebenen des jeweiligen reziproken Gitters zu erhalten, die für das untersuchte Schichtsilikat typisch sind. Für die Unterscheidung vieler Tonminerale werden im allgemeinen Aufnahmen der  $a^*c^*$ - und  $b^*c^*$ -Ebenen zur Identifizierung genügen. Zieht man  $[h0l]^*$ - $b^*$ -Aufnahmen zur Identifizierung heran, so müssen diese sehr exakt ausgemessen werden, da die Unterschiede in den Identitätsperioden der  $[h0l]^*$ - und  $[\bar{h}0l]^*$ -Richtungen sehr gering sind. Abb. 4c zeigt dies sehr gut. Für die Frage, ob man mit der geschilderten Arbeitsweise genauere Strukturuntersuchungen durchführen kann, sind mehrere Fehlerquellen zu berücksichtigen. So ist z. B. bei dieser Methodik die Kristall-Orientierung zur Richtung des primären Elektronenstrahles oft fehlerhaft. Bei dem relativ großen Abstand von Präparat und Platte bewirken schon sehr geringe Abweichungen von idealer Orientierung Verzerrungen im Beugungsbild. Diese Verzerrungen können, wenn sie gering sind, sehr schwer als Orientierungsfehler erkannt werden und bei kristallographischen Berechnungen zu Trugschlüssen führen. Andererseits steht der Wert der hier beschriebenen Untersuchungsmethodik für Zwecke der Identifizierung von Tonmineralien außer Zweifel.

### Literatur

- F.-J. ECKHARDT (1958), Elektronenoptische Untersuchungen an Einkristallen aus tonigen Sedimenten. Neues Jb. Mineral., Mh., 1—17.
- H. FERNÁNDEZ MORÁN (1957), Ein neues Mikrotom mit Diamantmesser. Mikroskopie, 81—88.
- S. B. HENDRICKS and M. E. JEFFERSON (1939), Polymorphism of the micas. Amer. Mineral. 25, 729—771.
- R. P. MITRA and M. V. R. K. RAO (1955), Basal reflection of electron waves by orientated aggregates of clay minerals. Naturwiss. 42, 119—120.
- A. PABST (1955), Redescription of the single layer structure of the micas. Amer. Mineral. 50, 967—974.
- G. PFEFFERKORN, H. THEENAM und H. URBAN (1957), Anwendung der Mikrotomschnitt-Technik auf elektronenmikroskopische Mineraluntersuchungen. Proc. Int. Congress of Electron Microscopy Stockholm 1956, 333—334.
- O. E. RADCZEWSKI und H. J. BALDEN (1959), Röntgenographische und elektronenoptische Untersuchungen an der Schlettaer Erde (Interferenzbilder hoher Auflösung von einzelnen Kristallen). Fortschr. Mineral. 37, 74—78.
- O. RANG (1953), Fern-Interferenzen von Elektronenwellen. Z. Physik 136, 465—479.



- H. STRUNZ (1957), Mineralogische Tabellen. Geest & Portig KG., Leipzig.
- E. SUIITO and N. UYEDA (1956), A study of the clay minerals from Kuvata Mine by the Electron microdiffraction method. Proc. Japan Acad. **32**, 177—181.
- B. B. SWJAGIN and R. A. SHAZHOVA (1957), Electron diffraction study by reflection of powder samples of celadonite. Crystallographia **2**, 181—182.
- B. B. SWJAGIN (1957), Determination of the structure of celadonite by electron diffraction. Crystallographia **2**, 393—399.
- H. URBAN und S. URBAN (1958), Porenraumbestimmung im sublichtmikroskopischen Bereich. Vortrag auf dem Steine- und Erden-Tag, Clausthal-Zellerfeld, 27. bis 28. Oktober.
- H. URBAN und G. PFEFFERKORN (1957), Elektronenoptische Mineraluntersuchungen an Mikrotomschnitten. Fortschr. Mineral. **34**, 55—56.
- F. WALTER (1958), Das Ultramikrotom nach Fernández Morán. Z. Instrum. **66**, 246—249.

# Der Einfluß der Totalreflexion an den Kollimator-Lamellen auf Neutronen-Pulverdiagramme

Von WERNER HASE

Zentralinstitut für Kernphysik, Rossendorf

und KARLHEINZ KLEINSTÜCK

Institut für Röntgenkunde und Metallphysik der Technischen Hochschule  
Dresden

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 6. Februar 1961)

## Abstract

The transmission functions for the three collimators with different collimation angles of a neutron diffractometer are given approximately as a sum of Gauss functions under consideration of total reflection for the case  $\Theta_c < \alpha$ . The intensity and width at half maximum intensity of reflections in powder diagrams (parallel position) are calculated using the method in<sup>1</sup>. It is found that in the practically significant cases the total reflection increases only insignificantly the width at half maximum intensity, whereas it increases the intensity markedly. The relations between the intensities of the reflections are not falsified by the total reflection.

## Auszug

Die Durchlässigkeitsfunktionen der drei Kollimatoren mit unterschiedlichen Kollimationswinkeln eines Neutronen-Diffraktometers werden unter Berücksichtigung der Totalreflexion für den Fall  $\Theta_c < \alpha$  angenähert als Summe von Gauß-Funktionen dargestellt. Unter Benutzung des in<sup>1</sup> angewandten Verfahrens werden Intensität und Halbwertbreite der Reflexe von Pulverdiagrammen (parallele Stellung) berechnet. Es ergibt sich, daß die Totalreflexion in den praktisch bedeutsamen Fällen die Halbwertbreite nur geringfügig, die Intensität jedoch merklich vergrößert. Die Verhältnisse der Reflexintensitäten werden durch die Totalreflexion nicht verfälscht.

## 1. Einführung

Die Anordnung zur Aufnahme von Neutronenbeugungs-Pulverdiagrammen besteht aus Kollimator 1—Monochromator-Einkristall—Kollimator 2—Präparat—Kollimator 3—Zählrohr. Die Kollimatoren

---

<sup>1</sup> G. CAGLIOTI, A. PAOLETTI and F. P. RICCI, Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. Nucl. Instr. 3 (1958) 223–228.

sind Soller-Blenden mit einer größeren Anzahl von Lamellen, zumeist aus Stahl. Der zweite Kollimator wird gewöhnlich nicht verwendet. Sind  $s$  der Lamellenabstand und  $l$  die Kollimatorlänge, so stellt  $\alpha = s/l$  den Kollimationswinkel dar. Für den betrachteten Zweck sind Werte von  $\alpha$  im Bereich von  $10'$  bis  $30'$  üblich.

Die Registrierkurve eines Beugungsmaximums kann man mit Hilfe vereinfachender Annahmen berechnen<sup>1</sup>, wobei die Durchlässigkeitsfunktion eines Kollimators nach<sup>2</sup> als Gauß-Funktion

$$W = \exp [-(\Phi/\alpha')^2]$$

dargestellt wird;  $\varphi$  ist der Winkel, den die Neutronenbahn mit der Kollimatorachse bildet und  $\alpha' = \alpha/(2\sqrt{\ln 2})$ . Es wird somit eine an den Lamellen stattfindende Totalreflexion nicht berücksichtigt.

Wie man beim Neutronen-Kristallspektrometer mit zwei gleichen Kollimatoren die Totalreflexion exakt erfassen kann, ist in<sup>3</sup> gezeigt. Die Übertragung dieser Methode auf das Diffraktometer mit drei verschiedenen Kollimatoren ( $\alpha_1 \pm \alpha_2 \pm \alpha_3$ ) wäre mathematisch zu aufwändig. Daher soll eine angenäherte Behandlung dieses Problems erfolgen, die eine Erweiterung des in<sup>1</sup> angewandten Verfahrens darstellt. Die Durchlässigkeitsfunktionen der Kollimatoren werden als Überlagerung von Gauß-Funktionen und die Gesamtdurchlässigkeit als Produkt eben dieser Gauß-Funktionen angesetzt. Die Rechnung beschränkt sich auf  $\Theta_c < \alpha_i$ , wobei  $\Theta_c$  der kritische Winkel für die Totalreflexion ist.

## 2. Angenäherte Berechnung der Registrierkurve eines Bragg'schen Reflexes<sup>4</sup>

Neben später zu besprechenden Vereinfachungen wird die Durchlässigkeitsfunktion eines Kollimators mit dem Kollimationswinkel  $\alpha$  bei Berücksichtigung der Totalreflexion folgendermaßen vereinfachend betrachtet: Die ideale Kurve (Abb. 1a) kann als Überlagerung der Kurven in Abb. 1b und 1c aufgefaßt werden. Ersetzt man die beiden Kurven von Abb. 1c durch die von Abb. 1d unter Beibehaltung der

<sup>2</sup> V. L. SAILOR, H. L. FOOTE, JR., H. H. LAUDON and R. E. WOOD, High resolution crystal spectrometer for neutrons. Rev. Sci. Instr. **27** (1956) 26–34.

<sup>3</sup> D. BALLY, S. TODIREANU, E. TARINĂ and I. OLTEANU, A plane-crystal and bent-crystal high resolving-power neutron spectrometer. Rev. Sci. Instr. **31** (1960) 640–646.

<sup>4</sup> In der sogenannten „parallelen Stellung“.

Flächeninhalte, was durch die Wahl von  $k = \frac{1}{2} \sqrt{2}$  erreicht wird, so kann man die Durchlässigkeitsfunktion des Kollimators mit Totalreflexion als Summe von drei Gauß-Funktionen darstellen:

$$W = \exp [-(\Phi/\alpha')^2] + \frac{k\Theta_c}{\alpha} \exp \left[ -\left( \frac{\Phi - k\Theta_c}{k\Theta_c'} \right)^2 \right] + \frac{k\Theta_c}{\alpha} \exp \left[ -\left( \frac{\Phi + k\Theta_c}{k\Theta_c'} \right)^2 \right]$$

$$\Theta_c < \alpha; \quad \Theta_c' = \Theta_c / (2 \sqrt{\ln 2}) \quad (1)$$

$$W(\Phi) = W_0(\Phi) + W_1(\Phi) + W_2(\Phi).$$

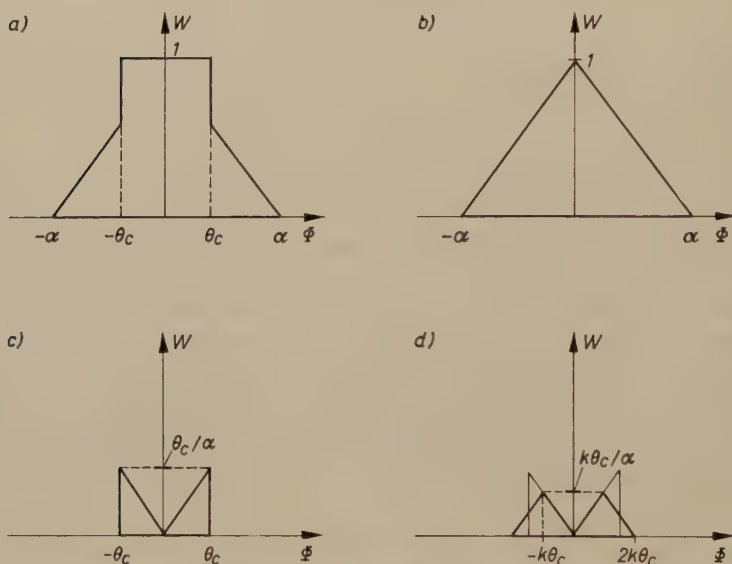


Abb. 1. Zur Darstellung der Durchlässigkeit des Kollimators bei Berücksichtigung der Totalreflexion

Der Übergang von Abb. 1c zu Abb. 1d, der aus Gründen der rechnerischen Vereinfachung erfolgt, erscheint gerechtfertigt,

1. weil es ideal planparallele Lamellen nicht gibt,
2. weil das Reflexionsvermögen auch für  $\Phi > \Theta_c$  nicht sofort Null wird.

Nimmt man diese Umformungen an allen drei Kollimator-Funktionen vor, so bleibt die Gesamtdurchlässigkeit des Systems erhalten (da  $k = \frac{1}{2} \sqrt{2}$ ), und die Halbwertbreite der Reflexe kann höchstens etwas zu groß errechnet werden.



Bildet die Achse des dritten Kollimators mit der genauen Richtung  $2\Theta_2$  des Reflexes den Winkel  $\varrho$ , so ist die Intensität nach <sup>1</sup> gegeben durch

$$I(\varrho) = P_0 \cdot K(\beta) \cdot R \iint W(\Phi_1) \cdot W(\Phi_2) \cdot W(\Phi_3) \exp[-(\eta/\beta')^2] \cdot d\eta \cdot d\delta. \quad (2)$$

Es bedeuten:

$P_0$  = Zahl der pro  $\Phi_1$ -Einheit und pro  $\delta$ -Einheit in den ersten Kollimator eintretenden Neutronen,

$K(\beta) \cdot \exp[-(\eta/\beta')^2]$  = Reflexionsvermögen des ersten Kristalls,

$R$  = Reflexionswahrscheinlichkeit an der polykristallinen Probe,

$\delta = \Theta'_1 - \Theta_1$ .

Für die Funktionen  $W(\Phi_i)$  müssen die Ausdrücke (1) eingesetzt werden:

$$I(\varrho) = P_0 K(\beta) R \iint \sum_{x,y,z} [W_x(\Phi_1) W_y(\Phi_2) W_z(\Phi_3)] \exp[-(2/\beta')^2] d\eta d\delta, \\ x, y, z = 0, 1, 2, \\ I(\varrho) = \sum_{x,y,z} I_{xyz}(\varrho). \quad (3)$$

Der Index  $x$  bezeichnet den ersten,  $y$  den zweiten und  $z$  den dritten Kollimator; die Indizes geben an, welche Glieder der Summe (1) für die Produkte  $W_x(\Phi_1) W_y(\Phi_2) W_z(\Phi_3)$  zu verwenden sind bei der Berechnung einer Intensitätskomponente  $I_{xyz}$ .

Setzt man zunächst  $k\Theta_c \ll \alpha$  voraus, so kann man Glieder 2. und 3. Ordnung in  $\frac{k\Theta_c}{\alpha}$  vernachlässigen, so daß

$$I(\varrho) = I_{000} + I_{100} + I_{200} + I_{010} + I_{020} + I_{001} + I_{002} \quad (4)$$

folgt. Dabei ist  $I_{000}$  der Ausdruck von <sup>1</sup> für vernachlässigte Totalreflexion.

Zur Bestimmung der  $I_{xyz}$  wird ein Ausdruck  $I(\varrho, \varphi)$  hergeleitet. In Erweiterung des in <sup>1</sup> mitgeteilten Verfahrens wird hier angenommen, daß der zweite Kollimator um den kleinen Winkel  $\varphi$  dejustiert ist. Man erhält

$$I(\varrho, \varphi) = P_0 K(\beta) \cdot R \iint \exp \left[ - \left( \frac{\delta - \eta}{\alpha'_1} \right)^2 - \left( \frac{\delta + \eta - \varphi}{\alpha'_2} \right)^2 - \left( \frac{\delta \varkappa - \eta + \varrho}{\alpha'_3} \right)^2 - \left( \frac{\eta}{\beta'} \right)^2 \right] d\eta \cdot d\delta \quad (5)$$

$$\text{mit } \varkappa = 2a - 1, \quad a = \frac{\text{tg } \Theta_2}{\text{tg } \Theta_1}.$$

Nach Ausführung der Integration ergibt sich:

$$I(\varrho, \varphi) = M(\beta) \cdot \frac{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \cdot \beta}{\sqrt{Q}} \exp \left[ -\frac{4 \ln 2 \cdot \varphi^2}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2} \right] \\ \times \exp \left\{ -\frac{4 \ln 2 \cdot (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2)}{Q} \left[ \varrho + \varphi \frac{\kappa \alpha_1^2 + 2\kappa \beta^2 - 2\beta^2}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2} \right]^2 \right\}$$

mit

$$M(\beta) = \frac{\pi}{4 \ln 2} P_0 \cdot K(\beta) \cdot R, \quad (6)$$

$$Q = \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \beta^2 + \alpha_2^2 \beta^2 + 4\alpha_3^2 \beta^2 + 2\kappa \beta^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2) \\ + \kappa^2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \beta^2 + \alpha_2^2 \beta^2).$$

Für  $\varphi = 0$  ist dieser Ausdruck mit dem in<sup>1</sup> angegebenen für  $I(\varrho)$  identisch. Gerade aber der hier zusätzlich eingeführte Parameter  $\varphi$  macht die Gl.(5) und (6) zu Ausdrücken, mit denen die Berechnung der durch die Totalreflexion bedingten Zusatzglieder  $I_{xyz}$  möglich wird. Hierzu müssen nur die in Tab.1 aufgeführten Substitutionen in den Gl.(5) und (6) vorgenommen werden.

Tabelle 1. Substitutionen in (5) und (6) zur Bestimmung von  $I_{xyz}$

| $xyz$ | $\alpha_1$  | $\alpha_2$  | $\alpha_3$  | $\varphi$     | $\delta$             | $\varrho$                         |
|-------|-------------|-------------|-------------|---------------|----------------------|-----------------------------------|
| 000   | $\alpha_1$  | $\alpha_2$  | $\alpha_3$  | 0             | $\delta$             | $\varrho$                         |
| 100   | $k\Theta_o$ | $\alpha_2$  | $\alpha_3$  | $-k\Theta_o$  | $\delta - k\Theta_o$ | $\varrho + \kappa k\Theta_o$      |
| 200   | $k\Theta_o$ | $\alpha_2$  | $\alpha_3$  | $k\Theta_o$   | $\delta + k\Theta_o$ | $\varrho - \kappa k\Theta_o$      |
| 010   | $\alpha_1$  | $k\Theta_o$ | $\alpha_3$  | $k\Theta_o$   | $\delta$             | $\varrho$                         |
| 020   | $\alpha_1$  | $k\Theta_o$ | $\alpha_3$  | $-k\Theta_o$  | $\delta$             | $\varrho$                         |
| 001   | $\alpha_1$  | $\alpha_2$  | $k\Theta_o$ | 0             | $\delta$             | $\varrho - k\Theta_o$             |
| 002   | $\alpha_1$  | $\alpha_2$  | $k\Theta_o$ | 0             | $\delta$             | $\varrho + k\Theta_o$             |
| 110   | $k\Theta_o$ | $k\Theta_o$ | $\alpha_3$  | 0             | $\delta - k\Theta_o$ | $\varrho + \kappa k\Theta_o$      |
| 220   | $k\Theta_o$ | $k\Theta_o$ | $\alpha_3$  | 0             | $\delta + k\Theta_o$ | $\varrho - \kappa k\Theta_o$      |
| 120   | $k\Theta_o$ | $k\Theta_o$ | $\alpha_3$  | $-2k\Theta_o$ | $\delta - k\Theta_o$ | $\varrho + \kappa k\Theta_o$      |
| 210   | $k\Theta_o$ | $k\Theta_o$ | $\alpha_3$  | $2k\Theta_o$  | $\delta + k\Theta_o$ | $\varrho - \kappa k\Theta_o$      |
| 101   | $k\Theta_o$ | $\alpha_2$  | $k\Theta_o$ | $-k\Theta_o$  | $\delta - k\Theta_o$ | $\varrho + k\Theta_o(\kappa - 1)$ |
| 202   | $k\Theta_o$ | $\alpha_2$  | $k\Theta_o$ | $k\Theta_o$   | $\delta + k\Theta_o$ | $\varrho - k\Theta_o(\kappa - 1)$ |
| 102   | $k\Theta_o$ | $\alpha_2$  | $k\Theta_o$ | $-k\Theta_o$  | $\delta - k\Theta_o$ | $\varrho + k\Theta_o(\kappa + 1)$ |
| 201   | $k\Theta_o$ | $\alpha_2$  | $k\Theta_o$ | $k\Theta_o$   | $\delta + k\Theta_o$ | $\varrho - k\Theta_o(\kappa + 1)$ |
| 011   | $\alpha_1$  | $k\Theta_o$ | $k\Theta_o$ | $k\Theta_o$   | $\delta$             | $\varrho - k\Theta_o$             |
| 022   | $\alpha_1$  | $k\Theta_o$ | $k\Theta_o$ | $-k\Theta_o$  | $\delta$             | $\varrho + k\Theta_o$             |
| 012   | $\alpha_1$  | $k\Theta_o$ | $k\Theta_o$ | $k\Theta_o$   | $\delta$             | $\varrho + k\Theta_o$             |
| 021   | $\alpha_1$  | $k\Theta_o$ | $k\Theta_o$ | $-k\Theta_o$  | $\delta$             | $\varrho - k\Theta_o$             |

Um die numerische Auswertung zu vereinfachen, werden  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  und  $\beta$  als Vielfache von  $k\Theta_c$  ausgedrückt:

$$\alpha_i = n_i k \Theta_c, \quad \beta = m k \Theta_c. \quad (7)$$

Benutzt man nach<sup>1</sup> den Ausdruck  $\frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} M} \cdot \int I_{xyz}(\varrho) d\varrho = L_{xyz}$  als Komponente für die Gesamtintensität (luminosity), dann ist für eine exakte Gauß-Kurve, was für die  $I_{xyz}(\varrho)$  zutrifft, die Halbwertbreite  $H_{xyz} = L_{xyz}/I_{xyz}^{\max}$ . Damit erhält man schließlich folgende Ergebnisse:

$$I_{000}(\varrho) = M \cdot A_{000} \cdot \exp[-4 \ln 2 (\varrho/H_{000})^2] \quad (8a)$$

mit  $A_{000} =$

$$\frac{n_1 n_2 n_3 m k^2 \Theta_c^2}{[n_3^2(n_1^2 + n_2^2) + m^2(n_1^2 + n_2^2 + 4n_3^2) + \kappa^2(n_1^2 m^2 + n_2^2 m^2 + n_1^2 n_2^2) + 2\kappa m^2(n_1^2 - n_2^2)]^{1/2}}$$

$$L_{000} = \frac{n_1 n_2 n_3 m k^3 \Theta_c^3}{(n_1^2 + n_2^2 + 4m^2)^{1/2}}$$

$$H_{000} = L_{000}/A_{000}.$$

$$\left. \begin{aligned} I_{100}(\varrho) \\ I_{200}(\varrho) \end{aligned} \right\} = \frac{1}{n_1} M A_{100} \exp \left[ -\frac{4 \ln 2}{1 + n_2^2 + 4m^2} \right]$$

$$\times \exp \left\{ -\frac{4 \ln 2}{H_{100}^2} \left[ [\varrho \pm \kappa k \Theta_c \mp k \Theta_c \frac{\kappa + 2\kappa m^2 - 2m^2}{1 + n_2^2 + 4m^2}]^2 \right] \right\} \quad (8b)$$

mit

$$A_{100} = A_{200} = \frac{n_2 n_3 m k^2 \Theta_c^2}{[n_3^2(1 + n_2^2) + m^2(1 + n_2^2 + 4n_3^2) + \kappa^2(m^2 + m^2 n_2^2 + n_2^2) + 2\kappa m^2(1 - n_2^2)]^{1/2}}$$

$$L_{100} = L_{200} = \frac{n_2 n_3 m k^3 \Theta_c^3}{n_1(1 + n_2^2 + 4m^2)^{1/2}} \exp \left[ -\frac{4 \ln 2}{1 + n_2^2 + 4m^2} \right]$$

$$H_{100} = H_{200} = \frac{n_2 n_3 m k^3 \Theta_c^3}{A_{100}(1 + n_2^2 + 4m^2)^{1/2}}.$$

$$\left. \begin{aligned} I_{010}(\varrho) \\ I_{020}(\varrho) \end{aligned} \right\} = \frac{1}{n_2} M A_{010} \exp \left[ -\frac{4 \ln 2}{1 + n_1^2 + 4m^2} \right]$$

$$\times \exp \left\{ -\frac{4 \ln 2}{H_{010}^2} \left[ [\varrho \pm k \Theta_c \frac{\kappa + 2\kappa m^2 - 2m^2}{1 + n_1^2 + 4m^2}]^2 \right] \right\} \quad (8c)$$

mit

$$A_{010} = A_{020} = \frac{n_1 n_3 m k^2 \Theta_c^2}{[n_3^2 (1 + n_1^2) + m^2 (1 + n_1^2 + 4 n_3^2) + \kappa^2 (m^2 + m^2 n_1^2 + n_1^2) + 2 \kappa m^2 (n_1^2 - 1]}$$

$$L_{010} = L_{020} = \frac{n_1 n_3 m k^3 \Theta_c^3}{n_2 (1 + n_1^2 + 4 m^2)^{1/2}} \exp \left[ -\frac{4 \ln 2}{1 + n_1^2 + 4 m^2} \right]$$

$$H_{010} = H_{020} = \frac{n_1 n_3 m k^3 \Theta_c^3}{A_{010} (1 + n_1^2 + 4 m^2)^{1/2}}.$$

$$\left. \begin{array}{l} I_{001}(\varrho) \\ I_{002}(\varrho) \end{array} \right\} = \frac{1}{n_3} M A_{001} \cdot \exp \left[ -\frac{4 \ln 2}{H_{001}^2} (\varrho \pm k \Theta_c)^2 \right]$$

(8d)

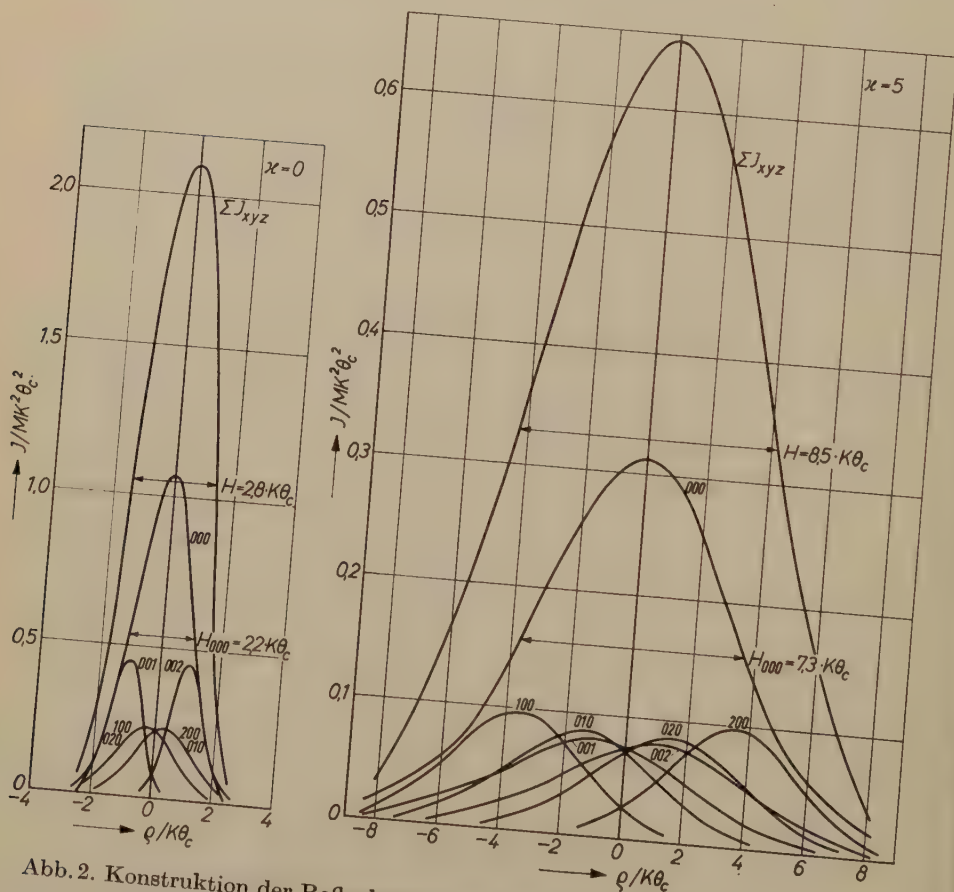


Abb. 2. Konstruktion der Reflexkurve unter Benutzung der Glieder nullter und 1. Ordnung für  $n_1 = n_2 = n_3 = 2$  und  $m = 1$



mit

$$A_{001} = A_{002} = \frac{n_1 n_2 m k^3 \Theta_c^3}{[n_1^2 + n_2^2 + m^2(n_1^2 + n_2^2 + 4) + \kappa^2(n_1^2 m^2 + n_2^2 m^2 + n_1^2 n_2^2) + 2\kappa m^2(n_1^2 - n_2^2)]^{1/2}}$$

$$L_{001} = L_{002} = \frac{n_1 n_2 m k^3 \Theta_c^3}{n_3(n_1^2 + n_2^2 + 4m^2)^{1/2}}$$

$$H_{001} = H_{002} = \frac{n_1 n_2 m k^3 \Theta_c^3}{A_{001}(n_1^2 + n_2^2 + 4m^2)^{1/2}}$$

### 3. Graphische Auswertung einiger Beispiele

Um das Ergebnis der Überlagerung der sieben Einzelkurven von Gl. (4) beurteilen zu können, werden zwei Fälle graphisch untersucht (Abb. 2 und 3). Aus Gründen der zeichnerischen Deutlichkeit sind hier Beispiele gewählt worden, bei denen die Bedingung  $k\Theta_c \ll \alpha$  nicht

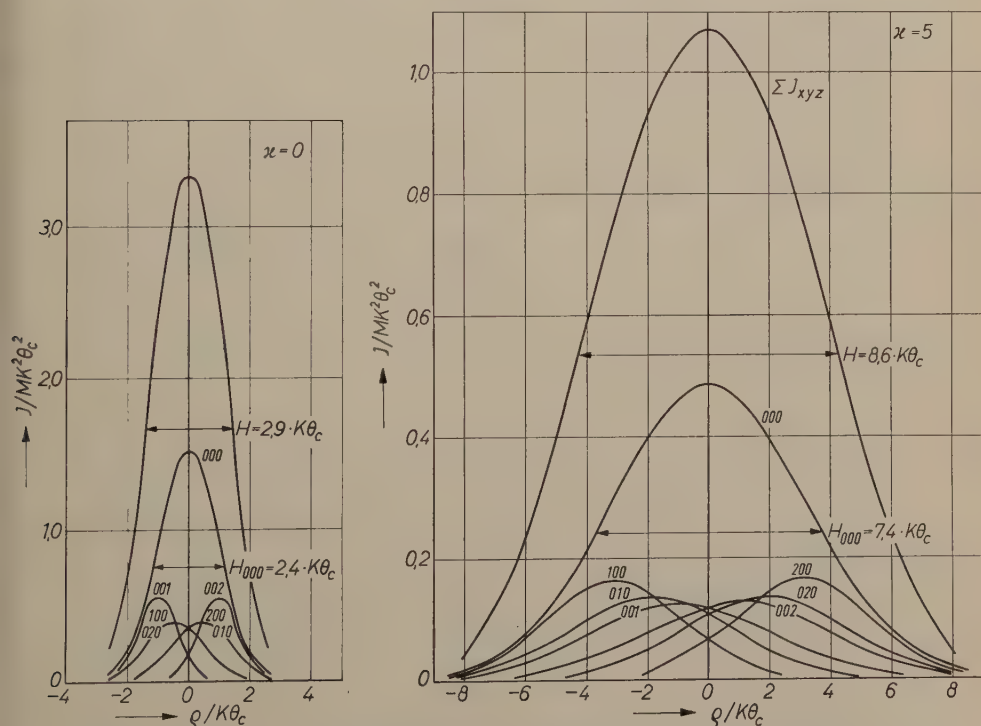


Abb. 3. Konstruktion der Reflexkurve unter Benutzung der Glieder nullter und 1. Ordnung für  $n_1 = n_2 = n_3 = 2$  und  $m = 3$

erfüllt ist, so daß man exakterweise die Glieder 2. und 3. Ordnung noch mit verwenden müßte. (Über deren Einfluß vergleiche man Abschnitt 6.) Aus Abb. 2 und 3 läßt sich folgendes ablesen:

- a) Die resultierende Kurve besitzt annähernd Gauß-Form.
- b) Durch die Totalreflexion wird die Amplitude des Reflexes viel stärker vergrößert als die Halbwertbreite.

#### 4. Numerische Auswertung

Die Gesamtintensität des Kollimationssystems ist  $L = \sum_{x,y,z} L_{xyz}$ . Zur Bestimmung der Halbwertbreite von  $I(\varrho) = \sum_{x,y,z} I_{xyz}(\varrho)$  legt die in Abschnitt 3 getroffene Feststellung (a) folgendes Näherungsverfahren nahe:

$$H = \frac{L}{I(0)} = \frac{\sum L_{xyz}}{\sum I_{xyz}(0)}. \quad (9)$$

Die derart berechneten Halbwertbreiten sind in Tab. 2 den in Abb. 2 und 3 graphisch ermittelten gegenübergestellt. Man findet, daß (9) keine Abweichungen größer als  $-8\%$  liefert.

Tabelle 2. Halbwertbreiten

| Fig. | $H/k\Theta_0$<br>graphisch | $H/k\Theta_0$<br>rechnerisch |
|------|----------------------------|------------------------------|
| 2a   | 2,8                        | 2,6                          |
| 2b   | 8,5                        | 8,3                          |
| 3a   | 2,9                        | 2,7                          |
| 3b   | 8,6                        | 8,4                          |

In der Regel werden Stahllamellen verwendet. Für 0,06 eV-Neutronenstrahlung ist hierbei  $\Theta_c = 6,5'$ , also  $k\Theta_c = 4,6'$ . Es genügt daher,  $n_i \geq 3$  zu betrachten. Für  $m$  werden die Werte 1 und 3 gewählt, was etwa den Verhältnissen für NaCl- bzw. Pb- oder Cu-Monochromatoren entspricht.

In den Tab. 3 und 4 sind die Ergebnisse für verschiedene Kollimationssysteme dargestellt.

#### 5. Ergebnisse

Die Beispiele von Tab. 3 und 4 und weitere hier nicht aufgeführte lassen für die normalerweise auftretenden Kollimationsverhältnisse folgende Aussagen zu:

- a) Die Vergrößerung von  $L$  durch die Totalreflexion ist nahezu unabhängig von der Reihenfolge der Kollimatoren. Exakt gilt dies für Vertauschung von  $n_1$  mit  $n_2$  bei endlichem  $n_2$  und für Vertauschung von  $n_1$  mit  $n_3$  bei  $n_2 \rightarrow \infty$  ohne Vernachlässigung höherer Ordnungen. Als brauchbare Näherung für  $n_i \geq 3$  kann man die Gleichung  $L/L_{000} = (1 + 2/n_1^2) (1 + 2/n_2^2) (1 + 2/n_3^2)$  benutzen, die die Glieder höherer Ordnung mit enthält.

Tabelle 3. Einfluß der Totalreflexion auf Intensität und Halbwertbreite für  $k\Theta_0 \ll \alpha$ ;  $m = 1$ 

| $n_1$ $n_2$ $n_3$ |   |   | $\alpha = 0$                     |                            |                     | $\alpha = 3$                 |                        |             | $\alpha = 5$                 |                        |             |
|-------------------|---|---|----------------------------------|----------------------------|---------------------|------------------------------|------------------------|-------------|------------------------------|------------------------|-------------|
|                   |   |   | $\frac{I_{000}}{k^3 \Theta_c^3}$ | $\frac{L}{k^3 \Theta_c^3}$ | $\frac{L}{L_{000}}$ | $\frac{H_{000}}{k \Theta_c}$ | $\frac{H}{k \Theta_c}$ | $H/H_{000}$ | $\frac{H_{000}}{k \Theta_c}$ | $\frac{H}{k \Theta_c}$ | $H/H_{000}$ |
| 3                 | 3 | 3 | 5,76                             | 9,68                       | 1,68                | 3,14                         | 3,37                   | 1,07        | 7,10                         | 7,63                   | 1,07        |
| 4                 | 4 | 4 | 10,7                             | 15,0                       | 1,41                | 4,11                         | 4,26                   | 1,04        | 9,43                         | 9,59                   | 1,02        |
| 5                 | 5 | 5 | 17,0                             | 21,7                       | 1,30                | 5,09                         | 5,14                   | 1,01        | 11,8                         | 11,5                   | 0,98        |
| 3                 | 4 | 5 | 11,1                             | 16,2                       | 1,46                | 5,09                         | 5,15                   | 1,01        | 8,77                         | 8,96                   | 1,02        |
| 3                 | 5 | 4 | 9,73                             | 14,2                       | 1,46                | 4,11                         | 4,22                   | 1,03        | 8,70                         | 9,01                   | 1,04        |
| 4                 | 3 | 5 | 11,1                             | 16,2                       | 1,46                | 5,09                         | 5,15                   | 1,01        | 8,93                         | 9,07                   | 1,02        |
| 4                 | 5 | 3 | 8,94                             | 13,1                       | 1,46                | 3,15                         | 3,37                   | 1,07        | 9,84                         | 9,98                   | 1,01        |
| 5                 | 3 | 4 | 9,73                             | 14,2                       | 1,46                | 4,11                         | 4,22                   | 1,03        | 8,99                         | 9,25                   | 1,03        |
| 5                 | 4 | 3 | 8,94                             | 13,1                       | 1,46                | 3,15                         | 3,37                   | 1,07        | 9,96                         | 10,1                   | 1,01        |

Tabelle 4. Einfluß der Totalreflexion auf Intensität und Halbwertbreite für  $k\Theta_0 \ll \alpha$ ;  $m = 3$ 

| $n_1$ $n_2$ $n_3$ |   |   | $\alpha = 0$                     |                            |                     | $\alpha = 3$                 |                        |             | $\alpha = 5$                 |                        |             |
|-------------------|---|---|----------------------------------|----------------------------|---------------------|------------------------------|------------------------|-------------|------------------------------|------------------------|-------------|
|                   |   |   | $\frac{I_{000}}{k^3 \Theta_c^3}$ | $\frac{L}{k^3 \Theta_c^3}$ | $\frac{L}{L_{000}}$ | $\frac{H_{000}}{k \Theta_c}$ | $\frac{H}{k \Theta_c}$ | $H/H_{000}$ | $\frac{H_{000}}{k \Theta_c}$ | $\frac{H}{k \Theta_c}$ | $H/H_{000}$ |
| 3                 | 3 | 3 | 11,0                             | 18,5                       | 1,68                | 3,46                         | 3,52                   | 1,02        | 7,24                         | 7,39                   | 1,02        |
| 4                 | 4 | 4 | 23,3                             | 32,4                       | 1,39                | 4,50                         | 4,43                   | 0,98        | 9,60                         | 9,30                   | 0,97        |
| 5                 | 5 | 5 | 40,4                             | 51,0                       | 1,26                | 5,50                         | 5,34                   | 0,97        | 12,0                         | 11,5                   | 0,96        |
| 3                 | 4 | 5 | 23,1                             | 33,2                       | 1,44                | 5,36                         | 5,21                   | 0,97        | 8,77                         | 8,69                   | 0,99        |
| 3                 | 5 | 4 | 21,5                             | 31,1                       | 1,44                | 4,52                         | 4,47                   | 0,98        | 8,74                         | 8,73                   | 1,00        |
| 4                 | 3 | 5 | 23,1                             | 33,2                       | 1,44                | 5,36                         | 5,21                   | 0,97        | 9,45                         | 9,29                   | 0,98        |
| 4                 | 5 | 3 | 20,5                             | 29,7                       | 1,45                | 3,71                         | 3,72                   | 1,00        | 9,87                         | 9,70                   | 0,98        |
| 5                 | 3 | 4 | 21,5                             | 31,1                       | 1,44                | 4,52                         | 4,47                   | 0,98        | 10,1                         | 9,87                   | 0,98        |
| 5                 | 4 | 3 | 20,5                             | 29,7                       | 1,45                | 3,71                         | 3,2                    | 1,00        | 10,5                         | 10,3                   | 0,98        |

Tabelle 5. Glieder 2. Ordnung für  $m = 1$ 

| $n_1 \quad n_2 \quad n_3$ |          |   | $L_{xyz}/k^3\Theta_c^3$ |      |      |  |      |  |      |  |      |  |      |  |      |  |      |  |      |  | $\frac{\Sigma L^{(2)}}{L^{(0)} + \Sigma L^{(1)}}$ |     |      |     |       |
|---------------------------|----------|---|-------------------------|------|------|--|------|--|------|--|------|--|------|--|------|--|------|--|------|--|---|-----|------|-----|-------|
|                           |          |   | 000                     |      | 100  |  | 010  |  | 001  |  | 110  |  | 120  |  | 101  |  | 102  |  | 011  |  |   | 012 |      | 021 |       |
|                           |          |   |                         |      |      |  |      |  |      |  |      |  |      |  |      |  |      |  |      |  |   |     |      |     |       |
| 2                         | 2        | 2 | 2,31                    | 0,49 | 0,49 |  | 0,49 |  | 0,58 |  | 0,20 |  | 0,03 |  | 0,12 |  | 0,12 |  | 0,12 |  | 0,12  |     | 0,12 |     | 0,26  |
| 3                         | 3        | 3 | 5,76                    | 0,66 | 0,66 |  | 0,66 |  | 0,64 |  | 0,14 |  | 0,02 |  | 0,07 |  | 0,07 |  | 0,07 |  | 0,07  |     | 0,07 |     | 0,09  |
| 4                         | 4        | 4 | 10,7                    | 0,76 | 0,76 |  | 0,76 |  | 0,67 |  | 0,10 |  | 0,02 |  | 0,05 |  | 0,05 |  | 0,05 |  | 0,05  |     | 0,05 |     | 0,04  |
| 5                         | 5        | 5 | 17,0                    | 0,83 | 0,83 |  | 0,83 |  | 0,68 |  | 0,08 |  | 0,01 |  | 0,03 |  | 0,03 |  | 0,03 |  | 0,03  |     | 0,03 |     | 0,02  |
| 5                         | $\infty$ | 5 | 25,0                    | 1,0  | 0    |  | 0    |  | 1,0  |  | 0    |  | 0    |  | 0,04 |  | 0,04 |  | 0,04 |  | 0   |     | 0    |     | 0,006 |
| 3                         | $\infty$ | 8 | 24,0                    | 2,67 | 0    |  | 0    |  | 0,38 |  | 0    |  | 0    |  | 0,04 |  | 0,04 |  | 0,04 |  | 0   |     | 0    |     | 0,005 |

Tabelle 5. Glieder 2. Ordnung für  $m = 1$

Tabelle 6. Glieder 2. Ordnung für  $m = 2$

Tabelle 6. Glieder 2. Ordnung für  $m = 3$ 

| $n_1 \quad n_2 \quad n_3$ |          |   | $L_{xyz}/k^3\Theta_c^3$ |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | $\frac{\Sigma L^{(2)}}{L^{(0)} + \Sigma L^{(1)}}$ |       |     |  |
|---------------------------|----------|---|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---|-------|-----|--|
|                           |          |   | 000                     |      | 100  |      | 010  |      | 001  |      | 110  |      | 120  |      | 101  |      | 102  |      | 011  |      |   |       | 012 |  |
|                           |          |   |                         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |       |     |  |
| 2                         | 2        | 2 | 3,62                    | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,91 | 0,24 | 0,18 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22  | 0,29  |     |  |
| 3                         | 3        | 3 | 11,0                    | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 1,22 | 0,16 | 0,12 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14  | 0,09  |     |  |
| 4                         | 4        | 4 | 23,3                    | 1,56 | 1,56 | 1,56 | 1,45 | 0,12 | 0,09 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10  | 0,04  |     |  |
| 5                         | 5        | 5 | 40,0                    | 1,82 | 1,82 | 1,82 | 1,62 | 0,10 | 0,08 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07  | 0,02  |     |  |
| 5                         | $\infty$ | 5 | 75,0                    | 3,0  | 0    | 0    | 3,0  | 0    | 0    | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0    | 0    | 0    | 0   | 0,006 |     |  |
| 3                         | $\infty$ | 8 | 72,0                    | 8,0  | 0    | 0    | 1,12 | 0    | 0    | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0    | 0    | 0    | 0   | 0,006 |     |  |



- b) Sind alle  $n_i > 2$ , so wird  $H$  durch die Totalreflexion praktisch nicht verändert. Stets aber ist die Vergrößerung von  $H$  bedeutend kleiner als die von  $L$ .
- c) Aus den genannten Feststellungen folgt, daß die Auswahl einer Kombination gegebener Kollimatoren ohne Berücksichtigung der Totalreflexion erfolgen kann.
- d) Die Intensitätsverhältnisse verschiedener Reflexe des gleichen Präparates werden durch die Totalreflexion nicht verfälscht, weil nach Gl. (8) das Integral  $\int I(\varrho) d\varrho$  unabhängig von  $\kappa$ , d. h. unabhängig von  $\Theta_2$  ist.

### 6. Einfluß der Glieder 2. Ordnung

In den Tab. 5 und 6 ist der Einfluß der Glieder 2. Ordnung auf die Gesamtintensität dem der Glieder 1. Ordnung gegenübergestellt. Die Berechnung kann wieder mit Hilfe von Gl. (6) erfolgen. Die dazu notwendigen Substitutionen sind mit in Tab. 1 enthalten. Die ersten Spalten bringen die Absolutwerte der  $L$ -Glieder 2. Ordnung, während die letzte Spalte das Verhältnis der Summe der Glieder 2. Ordnung zur Summe der Glieder nullter und 1. Ordnung angibt.

Man erkennt, daß für  $n_i \geq 3$  die Glieder 2. Ordnung auf  $L$  nur geringen Einfluß haben. Das gleiche muß für  $H$  zutreffen, da (bei unveränderlichem  $L$ )  $H$  nur dann vergrößert wird, wenn sich  $I_{\max}$  verkleinert. Letzteres ist natürlich nicht der Fall. Die in Abschnitt 4 angegebene Fehlergrenze von  $-8\%$  kann somit beibehalten werden. Dieser Wert verstand sich für  $n_1 = 2$ . Für größere  $n_i$  ist er etwa im gleichen Verhältnis niedriger, wie  $L/L_{000}$  abnimmt.

Herrn Prof. Dr. G. E. R. SCHULZE danken wir besonders für einige wertvolle Hinweise und Diskussionen bei der Abfassung sowie Herrn Prof. Dr. BARWICH für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

## Metastable solid solutions with quartz-type structures on the join $\text{SiO}_2\text{—MgAl}_2\text{O}_4$

By W. SCHREYER and J. F. SCHAIERER

Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington, D. C.

With 6 figures

(Received January 17, 1961)

### Auszug

Verschiedene Glieder einer metastabilen Mischkristallreihe mit Quarzstruktur und Zusammensetzungen zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  wurden aus Gläsern dargestellt. Zunehmende Mengen von  $\text{Mg}^{+2}$  und  $\text{Al}^{+3}$  in der Quarzstruktur bedingen eine allmähliche Schrumpfung parallel zur  $c$ -Achse und eine allmähliche Ausweitung quer dazu.  $\text{SiO}_2$ -reiche Mischglieder sind optisch positiv,  $\text{SiO}_2$ -ärmere negativ; bei etwa 73 Gewichtsprozent  $\text{SiO}_2$  ist die Doppelbrechung Null. Die Brechungsindizes der Mischkristalle steigen mit abnehmendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt. Glieder mit weniger als rund 92 Gewichtsprozent  $\text{SiO}_2$  zeigen Hochquarzstruktur auch bei Raumtemperatur; dagegen wandeln sich  $\text{SiO}_2$ -reichere Glieder bei der Abkühlung auf Raumtemperatur in Tiefquarzstruktur um. Die Temperaturen dieser Umwandlung sind infolge der Anwesenheit von  $\text{Mg}^{+2}$  und  $\text{Al}^{+3}$  niedriger als für reinen Quarz ( $\text{SiO}_2$ ).

### Abstract

Various members of a series of metastable solid solutions with a quartz-type structure and with compositions between  $\text{SiO}_2$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  have been synthesized from glass. Increasing amounts of  $\text{Mg}^{+2}$  and  $\text{Al}^{+3}$  in the quartz structure cause a gradual contraction parallel to, and a gradual expansion perpendicular to, the  $c$  axis. Siliceous members of the series are optically positive and less siliceous ones are negative; for a member with about 73 weight percent  $\text{SiO}_2$  the birefringence is zero. The refractive indices of the solid solutions increase with decreasing  $\text{SiO}_2$  content. Members with less than about 92 weight percent  $\text{SiO}_2$  exhibit high-quartz structures even at room temperature, whereas more siliceous members go through an inversion to a low-quartz structure when quenched to room temperature. The temperature of this inversion is lower than that of pure quartz ( $\text{SiO}_2$ ) as a result of the presence of  $\text{Mg}^{+2}$  and  $\text{Al}^{+3}$  in the structure.

### Introduction

Quartz, one of the commonest minerals in nature, has long been considered to be invariably of pure  $\text{SiO}_2$  composition. Only traces of impurities are held responsible for the differing colors of the various quartz varieties (DOELTER, 1914; HOLDEN, 1925; v. VULTÉE and LIETZ, 1956; and many others). The crystal structure of quartz was considered unique among silicates and restricted to the pure oxide  $\text{SiO}_2$  (disregarding the similar structures of  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{AlAsO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$ , etc.).

For geological environments this concept is still correct to a very large extent. Experimental investigations on synthetic silicate systems, on the other hand, have in recent years yielded an increasing body of data on quartz-type structures with compositions considerably different from that of the pure oxide. The first step in this direction was achieved by WINKLER (1948), who had synthesized a high-temperature form of the mineral eucryptite,  $\text{LiAlSiO}_4$ , occurring in its low-temperature form in nature. WINKLER found this form, which is now called  $\beta$  eucryptite, to exhibit a high-quartz structure with Al substituting for one half of the Si, and Li filling a hollow spiral in the structure. ROY and OSBORN (1949), in a study of part of the system  $\text{Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ , obtained quartz with definitely displaced spacings of lines in the x-ray pattern. They attributed this to incorporation of Li ions into the quartz structure. HENGLEIN (1956), in a similar experimental study, came to the conclusion that a whole series of solid solutions with high-quartz structures exists between  $\text{SiO}_2$  and  $\text{LiAlSiO}_4$ . Some members of this series represent phases stable under the conditions of the experiment, whereas others form only metastably as shown by SKINNER and EVANS (1960). All the phases of this " $\beta$ -eucryptite series" are stuffed derivatives of a silica structure in BUEGER's (1954) sense. More specifically one might call them stuffed high-quartz derivatives.

Whether foreign ions can or cannot under appropriate conditions enter the quartz structure depends on the size of these foreign ions. It is known that Al may substitute for Si in many silicates to a large extent, but only where other ions capable of neutralizing the deficiency of positive charges caused by this substitution may enter the structure as well. According to WINKLER (1948)  $\text{Li}^+$  ions have a particularly favorable size to enter the high-quartz structure. The more common alkali ions  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  are too large, whereas  $\text{Mg}^{+2}$  is almost identical in size with  $\text{Li}^+$ . It was thus to be expected that stuffed high-quartz derivatives would also appear in the system  $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ .

Our study of the system  $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ , which had been undertaken to investigate the ternary compound cordierite (SCHREYER and SCHAIRER, 1961), confirmed that quartz-type structures with variable contents of Mg and Al could be synthesized from many compositions within this system. It was found, however, that none of these phases has a true range of stability. Upon continued heat treatment they gradually disappeared and gave rise to different assemblages. The purpose of this paper is to describe the mode of formation as well as some of the physical properties of these metastable quartz-type phases.

RANKIN and MERWIN (1918) in their study of the system  $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  had discovered an "unstable or  $\mu$  form of the ternary compound"  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  which exhibited a considerable range of solid solution. This form was called  $\mu$  cordierite in 1953 by KARKHANAVALA and HUMMEL, who synthesized it again

and, on the basis of x-ray investigations, attributed to this compound a  $\beta$  spodumene ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) structure, i.e. a stuffed derivative of the  $\text{SiO}_2$  modification keatite (SKINNER and EVANS, 1960). It is clear from a comparison of RANKIN and MERWIN's description of the optical properties and thermal behavior of their unstable phase and the new data presented herein that  $\mu$  cordierite is identical with the metastable quartz-type structures which will be described here. The close structural relation of  $\mu$  cordierite to quartz was pointed out earlier by SCHREYER and SCHAIRER (1958) and confirmed by ROY (1959).

### Nomenclature

There may be some divergence of opinion as to what one might properly call these stuffed quartz derivatives in the system  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . The terms " $\mu \text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ " (RANKIN and MERWIN, 1918) and " $\mu$  cordierite" (KARKHANAVALA and HUMMEL, 1953) have priority. The crystal structure of cordierite—no matter whether it is ordered or disordered—is, however, drastically different from that of the quartz-type phases to be described here. The writers feel that the terminology should reveal rather than obscure these structural relationships. Since there is evidence to be presented for a continuous series of solid solution starting from quartz ( $\text{SiO}_2$ ) itself, the term quartz solid solution is used in this paper. We are aware of the fact that the crystal structure of pure quartz ( $\text{SiO}_2$ ) may be slightly modified by incorporation of foreign ions. WINKLER (1948) found a doubling of the  $c$  axis, and BUEGER (1954), a doubling of both the  $c$  and  $a$  axes of  $\beta$  eucryptite as compared with high quartz, thus resulting in a lower symmetry of the stuffed derivative. However, these are minor points when compared with the fact that the structure of quartz is *basically* maintained throughout a wide range of compositions. The term "silica O", introduced by ROY (1959), is rejected for reasons given in a later section.

### Mode of formation

The forty-six compositions in the system  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  that were prepared as homogeneous glasses and investigated in the course of our study are shown in Fig. 1 as solid dots. Quartz-type structures can be synthesized in varying amounts from all these glasses. Without exception the quartz solid solutions were among the first crystalline phases to form by devitrification of the glasses at the relatively low subsolidus temperatures between  $800^\circ$  and  $1050^\circ\text{C}$ . For compositions with about 50 weight percent  $\text{SiO}_2$  the optimum temperatures for their formation were found to lie around  $900^\circ\text{C}$ , whereas below  $800^\circ\text{C}$  no crystallization took place even after 2 months. For more



siliceous compositions devitrification at  $900^\circ\text{C}$  becomes more and more sluggish, and for the most siliceous glasses investigated the optimum temperature for crystallization is around  $1050^\circ\text{C}$ .

ROY and OSBORN (1949) had considered the possibility that their quartz obtained from LiAl-silicate glasses in runs above  $867^\circ\text{C}$ , i.e. the upper temperature stability limit of pure quartz  $\text{SiO}_2$ , had actually crystallized below this temperature during the short time in which

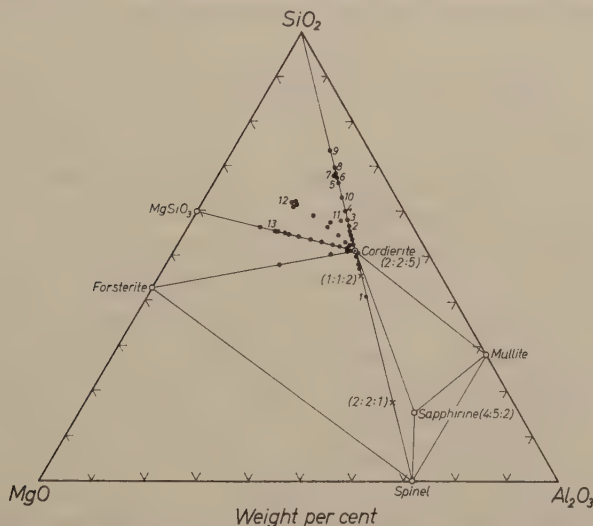


Fig.1. Subsolidus phase diagram of the ternary system  $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  showing compositions investigated (solid dots) and tie lines between phases stable in the range  $800^\circ\text{--}1300^\circ\text{C}$ . Compositions numbered are referred to in the text and in Tables 1 and 3. (1:1:2) indicates the composition of a theoretical compound "Mg eucryptite",  $\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . (2:2:1) or  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$  is a possible composition of sapphirine (GOSSNER and MUSSGUG, 1923), especially of natural materials (SEGNIT, 1957)

the temperature rose from room temperature to  $867^\circ\text{C}$  and that it would only *persist* metastably above  $867^\circ\text{C}$ . In the present case, there is no doubt that the quartz solid solutions, especially of siliceous compositions, do *grow* above  $867^\circ\text{C}$ .

The quartz-type phases formed from glass at a given temperature disappear *gradually* at higher temperatures, or at the same temperature after longer periods of heating, and give rise to different crystalline products. Since these products could under no circumstances be reconverted into the quartz solid solutions, the primary formation of the latter has to be considered metastable at least for the pressure and tem-

perature range investigated<sup>1</sup>. It is likely that their metastable crystallization from glass takes place even at subsolidus devitrification temperatures in excess of 1050°C; however, the duration of their existence would be shorter the higher the temperature. The stable crystalline phases which form gradually at the expense of the metastable quartz solid solutions are shown in Fig. 1 by the tie lines. SCHREYER and SCHAIRER (1961a) have shown that the tie lines of Fig. 1 join the compositions of coexisting stable solid phases only below 1300°C, i.e. the lower temperature limit of cordierite solid solutions, and above about 800°C, i.e. the lowest temperature employed in the experiments.

The results obtained on the various compositions show that the metastable persistence of previously formed quartz solid solutions increases with increasing amounts of silica in the bulk composition: A quartz solid solution crystallized from cordierite composition ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 = 2:2:5$ ) at 900°C for two days had largely disappeared after heating for six more days at this same temperature. On the other hand, appreciable amounts of quartz-like material were still present together with other phases in compositions with about 70 weight percent total  $\text{SiO}_2$ , for instance No. 9 (Fig. 1), after heating at 900°C for six days and subsequently at 1050°C for two days and at 1250°C for one day. Conversely, in the composition with the lowest silica content (No. 1), the quartz solid solution had been partly replaced at 900°C after only 19 hours. Run data on a selected group of bulk compositions compiled in Table 1 indicate the conditions of formation and replacement of the metastable quartz solid solutions as well as the nature of coexisting phases, which may also be metastable. The rates of replacement of the metastable quartz solid solutions by other assemblages increase with decreasing grain size and are enhanced further by frequent crushing of the samples between heating periods.

The metastable formation of quartz solid solutions at relatively low temperatures of crystallization is inhibited only little or not at all by higher confining pressures. Glass of the composition  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  held in a water-free environment at 10,000 bars and 900°C for 24 hours contained about 30 percent of the quartz solid solution in addition to cordierite<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> It is conceivable that certain quartz solid solutions have a true range of stability at some very high pressure and temperature outside the stability field of coesite.

<sup>2</sup> This run was performed through the kindness of Dr. H. S. YODER, JR., of the Geophysical Laboratory.

Table 1. *Subsolidus crystallization products of various compositions in the system  $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$* 

| No.*  | Composition of glass<br>in weight percent |                         |                | Heat treatment<br>of glass |                      | Crystalline products as<br>determined optically<br>and by x-ray diffraction  |
|-------|---|-------------------------|----------------|----------------------------|----------------------|--|
|       | MgO                                       | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ |                            |                      |  |
| 1     | 16.64                                     | 42.06                   | 41.30          | 900°                       | 2 hr.                | Moderate amount of quartz <sub>ss</sub> ** and very little cordierite in glass   |
|       |   |                         |                | 900°                       | 19 hr.               | Equal amounts quartz <sub>ss</sub> and cordierite  |
|       |   |                         |                | 1050°                      | 3 days               | Cordierite, forsterite, mullite, little spinel   |
| 2:2:5 | 13.79                                     | 34.86                   | 51.35          | 700°                       | 58 days              | All glass  |
|       |   |                         |                | 800°                       | 22 days              | Very little quartz <sub>ss</sub>   |
|       |   |                         |                | 800°                       | 28 days              | Small amount of quartz <sub>ss</sub>   |
|       |   |                         |                | 800°                       | 58 days              | Moderate amount of quartz <sub>ss</sub>  |
|       |   |                         |                | 900°                       | 1 day                | Lots of quartz <sub>ss</sub>   |
|       |   |                         |                | 900°                       | 2 days               | Lots of quartz <sub>ss</sub> (all crystalline?)  |
|       |   |                         |                | 900°                       | 3 days               | Equal amounts of quartz <sub>ss</sub> and cordierite   |
|       |   |                         |                | 900°                       | 8 days               | Lots of cordierite, small amount of quartz <sub>ss</sub>   |
|       |   |                         |                | 900°                       | 58 days              | All cordierite   |
|       |   |                         |                | 1000°                      | 18 hr.               | All cordierite   |
| 10    | 10.49                                     | 26.51                   | 63.00          | 1050°                      | 6 days               | Moderate amount of very siliceous quartz <sub>ss</sub> ; metastable phase with an osumilite structure, cordierite, possible traces of cristobalite |
|       |   |                         |                | 1050°<br>1330°             | 6 days+<br>15 days } | Cordierite, cristobalite   |
| 5     | 9.65                                      | 24.40                   | 65.95          | 1000°                      | 3 days               | Lots of quartz <sub>ss</sub>   |
|       |   |                         |                | 1000°                      | 10 days+ }           | Moderate amount of a more siliceous quartz <sub>ss</sub> , metastable phase with an osumilite structure, cordierite, little cristobalite           |
|       |   |                         |                | 1250°                      | 4 days }             |  |

\* Numbers correspond to those given in Fig. 1.

\*\* Quartz solid solution.

Table 1 (Continued)

| No.* | Composition of glass<br>in weight percent |                                |                  | Heat treatment<br>of glass |          | Crystalline products as<br>determined optically<br>and by x-ray diffraction                                |
|------|---|--------------------------------|------------------|----------------------------|----------|--|
|      | MgO                                       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |                            |          |  |
| 5    | 9.65                                      | 24.40                          | 65.95            | 1000°                      | 10 days+ | Moderate amount of a<br>still more siliceous<br>quartz <sub>ss</sub> , cordierite, lots<br>of cristobalite |
|      |   |                                |                  | 1250°                      | 4 days+  |  |
|      |   |                                |                  | 1300°                      | 3 days   |  |
|      |   |                                |                  | 1000°                      | 10 days+ | Cordierite and cristo-<br>balite   |
|      |   |                                |                  | 1250°                      | 4 days+  |  |
|      |   |                                |                  | 1300°                      | 3 days+  |  |
|      |   |                                |                  | 1400°                      | 9 days   |  |
| 6    | 9.24                                      | 23.36                          | 67.40            | 1000°                      | 3 days   | Lots of quartz <sub>ss</sub>   |
|      |   |                                |                  | 1000°                      | 10 days+ | Moderate amount of a<br>more siliceous quartz <sub>ss</sub> ,<br>cordierite, little cristo-<br>balite      |
|      |   |                                |                  | 1250°                      | 4 days   |  |
|      |   |                                |                  | 1000°                      | 10 days+ | Cordierite and cristo-<br>balite   |
|      |   |                                |                  | 1250°                      | 4 days+  |  |
|      |   |                                |                  | 1400°                      | 9 days   |  |
| 9    | 7.58                                      | 19.17                          | 73.24            | 900°                       | 24 hr.   | Little quartz <sub>ss</sub> in glass   |
|      |   |                                |                  | 900°                       | 6 days   | Lots of quartz <sub>ss</sub>   |
|      |   |                                |                  | 900°                       | 6 days+  | Lots of a slightly more<br>siliceous quartz <sub>ss</sub>  |
|      |   |                                |                  | 1050°                      | 24 hr.   |  |
|      |   |                                |                  | 900°                       | 6 days+  | Lots of a still more sili-<br>ceous quartz <sub>ss</sub> , cordie-<br>rite                                 |
|      |   |                                |                  | 1050°                      | 2 days+  |  |
|      |   |                                |                  | 1250°                      | 18 hr.   |  |
|      |   |                                |                  | 1050°                      | 14 days+ | Cordierite, cristobalite   |
|      |   |                                |                  | 1250°                      | 1 day +  |  |
| 11   | 13.50                                     | 30.00                          | 56.50            | 1400°                      | 13 days  |  |
|      |   |                                |                  | 900°                       | 4 hr.    | Moderate of amount of<br>quartz <sub>ss</sub> and traces of<br>pyroxene in glass                           |
|      |   |                                |                  | 900°                       | 8 hr.    | Lots of quartz <sub>ss</sub> , small to<br>moderate amount cor-<br>dierite, little pyroxene                |
|      |   |                                |                  | 900°                       | 16 hr.   | Lots of quartz <sub>ss</sub> , moderate<br>amount of cordierite,<br>trace of pyroxene                      |
|      |   |                                |                  | 1000°                      | 1 hr.    | Equal amounts of<br>quartz <sub>ss</sub> and cordierite,<br>possible trace of pyro-<br>xene                |

\* Numbers correspond to those given in Fig. 1.



Table 1 (Continued)

| No.* | Composition of glass<br>in weight percent |                         |                | Heat treatment<br>of glass |                            | Crystalline products as<br>determined optically<br>and by x-ray diffraction  |
|------|---|-------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|--|
|      | MgO                                       | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ |                            |                            |  |
| 11   | 13.50                                     | 30.00                   | 56.50          | 1000°                      | 7 hr.                      | Moderate amount of quartz <sub>ss</sub> , lots of cordierite, possible trace of pyroxene                                     |
|      |   |                         |                | 1050°                      | 4 days                     | All cordierite <sub>ss</sub> , no pyroxene   |
| 12   | 20.50                                     | 17.50                   | 62.00          | 900°                       | 140 min.                   | Moderate amount of quartz <sub>ss</sub> , metastable phase with a petalite structure, little pyroxene                        |
|      |   |                         |                | 900°                       | 24 hr. up }<br>to 5 days } | Decreasing amount of quartz <sub>ss</sub> , metastable phase with a petalite structure, cordierite, moderate amount pyroxene |
|      |   |                         |                | 900°                       | 5 days+ }                  | Cordierite, cristobalite, pyroxene   |
|      |   |                         |                | 1000°                      | 1 day+ }                   |  |
| 13   | 26.98                                     | 17.43                   | 55.59          | 1250°                      | 1 day }                    |  |
|      |   |                         |                | 900°                       | 3 hr.                      | Moderate amount of quartz <sub>ss</sub> , small amounts of cordierite, pyroxene, and forsterite                              |
|      |   |                         |                | 900°                       | 24 hr.                     | Little quartz <sub>ss</sub> , cordierite, pyroxene, forsterite   |
|      |   |                         |                | 1300°                      | 17 hr.                     | Cordierite, pyroxene   |

\* Numbers correspond to those given in Fig. 1.

Lastly there is evidence from the literature that the formation of quartz solid solutions is not confined to devitrification of glasses. BRADLEY and GRIM (1951) reported that they were able to quench high quartz to room temperature after rapid heating of certain montmorillonites to 1000°C. The x-ray data recorded for their high quartz correspond almost exactly to those found for certain siliceous members of the series described in this paper.

### Composition

Quartz solid solutions as the sole crystalline phase with the least amounts of residual glass present were obtained at the lowest possible devitrification temperature only from glasses with compositions lying along, or less than 1 weight percent away from, the line  $\text{SiO}_2\text{—MgAl}_2\text{O}_4$ . All the other bulk compositions of Fig. 1 lying in the phase triangle enstatite—cordierite— $\text{SiO}_2$  or along the joins enstatite—cordierite and forsterite—cordierite contained either additional forsterite and/or a pyroxene or another metastable phase exhibiting a structure similar to that of petalite,  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ , and lithium disilicate,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  (SCHREYER and SCHAIRER, 1961 b).

Some examples of typical assemblages are listed in Table 1. Of particular interest is composition No. 11, which, although only about 1.5 weight percent off the line  $\text{SiO}_2\text{—MgAl}_2\text{O}_4$ , shows recognizable amounts of pyroxene in coexistence with the quartz solid solution. At higher temperatures when the quartz solid solution disappears this pyroxene is being consumed and incorporated in a metastable cordierite solid solution, which will eventually unmix into the three phases cordierite, pyroxene, and cristobalite.

The assemblages encountered suggest strongly that the compositions of the metastable quartz phases fall along the join  $\text{SiO}_2\text{—MgAl}_2\text{O}_4$  (spinel), which is analogous to the join  $\text{SiO}_2\text{—Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  containing the “ $\beta$ -eucryptite series” in the system  $\text{Li}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ . The type of substitution in the Mg-bearing quartz derivatives is, therefore, considered to be similar to that in the Li-bearing ones:  $\frac{1}{2} \text{Mg} + \text{Al}$  replace one Si of the quartz structure. The position of a theoretical Mg analogue of pure eucryptite,  $\text{LiAlSiO}_4$ , that is  $\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ( $= 1 : 1 : 2$ ), is also shown in Fig. 1. Solid solution from this composition towards  $\text{SiO}_2$  also includes the composition of the stable ternary compound cordierite,  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  ( $= 2 : 2 : 5$ ).

Determination of the exact compositions of the metastable quartz solid solutions is a matter of great difficulty because of the uncertainty as to whether the aggregates are fully crystalline or still contain residual glass. Optical and x-ray studies indicate that the bulk composition 2 : 2 : 5 as well as adjacent compositions with lower  $\text{SiO}_2$  contents along the line  $\text{SiO}_2\text{—spinel}$  may crystallize to a quartz-type structure at least to a very large extent ( $> 90\%$ ). It is believed, therefore, that the quartz solid solutions may contain as much as about 59 weight percent of  $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , which includes the composition of “Mg eucryptite”. Compositions with still lower  $\text{SiO}_2$  con-

tents were not investigated because their liquidus temperatures exceeded the working range of the platinum-wound furnace used in preparation of the glasses. For the same reason no bulk compositions with very high  $\text{SiO}_2$  contents were studied. Nevertheless quartz solid solutions with compositions lying in this range could be crystallized from less siliceous glasses under appropriate conditions. Compositions containing around 70 weight percent  $\text{SiO}_2$  could never be completely crystallized to a quartz solid solution. Owing to the sluggishness of crystallization, there was always glass left at low temperatures, whereas at higher temperatures in the absence of glass the quartz solid solutions coexisted with other crystalline phases such as cordierite and cristobalite. X-ray studies also indicate that during the course of crystallization of these siliceous glasses the metastable quartz solid solutions may change their compositions drastically, becoming very siliceous at the highest possible temperatures (around  $1250^\circ\text{C}$ ). Furthermore, optical studies (see later) indicate changes of composition even at low temperatures. The exact compositions of highly siliceous members of the series are for these reasons not very well known. A semiquantitative estimate of these compositions may be made through cell-size determinations by means of x-ray diffraction patterns and will be described in the following section.

From all the compositions shown in Fig. 1, which had been prepared for the study of cordierite, only ten were chosen for a more detailed investigation of their metastable quartz solid solutions. These compositions are indicated as Nos. 1—9 and 2 : 2 : 5 in Fig. 1.

### X-ray properties

X-ray powder diffraction data on a metastable quartz solid solution crystallized from glass of cordierite (2 : 2 : 5) composition at  $900^\circ\text{C}$  for 20 hours are given in Table 2. All reflections obtained within the range of  $10^\circ$  and  $70^\circ$   $2\theta$  for copper  $K\alpha$  radiation can be indexed on the basis of a hexagonal cell with the dimensions  $a = 5.200$  Å and  $c = 5.345$  Å. No clear additional reflections indicative of a doubling of either  $a$  or  $c$  were observed; however, single-crystal data would be required to demonstrate that the dimensions are those of the simplest cell and not a multiple thereof.

Fig. 2, *C—E*, shows powder diffraction patterns of three representative members of the series of metastable quartz solid solutions with compositions along the line  $\text{SiO}_2\text{--MgAl}_2\text{O}_4$  between angles  $2\theta$   $10^\circ$

Table 2. X-ray powder diffraction data of metastable quartz solid solution crystallized from glass of cordierite composition ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) at  $900^\circ\text{C}$  for 20 hours (copper  $K\alpha$  radiation)

| $hkl$ | $2\theta_{\text{obs}}$ | $I/I_0$ | $hkl$ | $2\theta_{\text{obs}}$ | $I/I_0$ |
|-------|------------------------|---------|-------|------------------------|---------|
| 100   | 19.69                  | 20      | 210   | 53.80                  | 5       |
| 101   | 25.83                  | 100     | 103   | 55.46                  | 5       |
| 110   | 34.46                  | 6       | 211   | 56.66                  | 15      |
| 102   | 39.20                  | 4       | 300   | 61.72                  | 1       |
| 200   | 40.01                  | 15      | 113   | 63.25                  | 1       |
| 201   | 43.57                  | 10      | 301   | 64.39                  | 2       |
| 112   | 48.85                  | 30      | 212   | 64.88                  | 10      |
| 202   | 53.16                  | 2       | 203   | 66.99                  | 12      |

and  $51^\circ$  for copper  $K\alpha$  radiation. For comparison, patterns of  $\beta$  eucryptite ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) and high quartz as well as low quartz are shown also.

The strong similarities in the patterns of all these quartz-type structures, in contrast to the  $\beta$ -spodumene pattern shown in Fig. 3, are

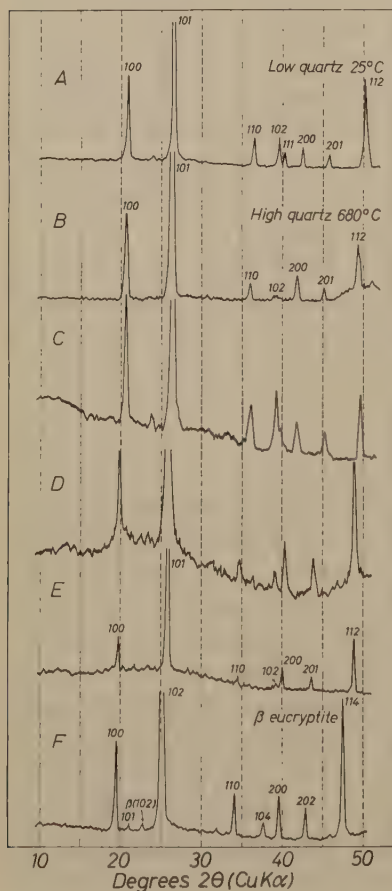


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of phases with a quartz-type structure. *A.* Pure low quartz. Sample from Lisbon, Maryland, at  $25^\circ\text{C}$ ; *B.* Pure high quartz. Sample from Lisbon, Maryland, heated at  $680^\circ\text{C}$ ; *C.* Metastable quartz solid solution, obtained by crystallizing glass of composition 9 at  $900^\circ\text{C}$  for 6 days, then at  $1050^\circ\text{C}$  for 2 days, and finally at  $1250^\circ\text{C}$  for 18 hours. Peaks of coexisting cordierite have been omitted. Note the close resemblance of this pattern to that of low quartz; *D.* Metastable quartz solid solution, obtained by crystallizing glass of composition 9 at  $900^\circ\text{C}$  for 6 days. Note the close resemblance of this pattern to that of high quartz; *E.* Metastable quartz solid solution, obtained by crystallizing glass of cordierite composition (2:2:5) at  $900^\circ\text{C}$  for 2 days. Indexing on the basis of a single  $c$  axis; *F.* Synthetic  $\beta$  eucryptite,  $\text{LiAlSiO}_4$ , made by B. J. SKINNER and D. B. STEWART. Indexing on the basis of a doubled  $c$  axis.



apparent. A number of strong reflections characteristic for  $\beta$  spodumene have no analogues in any reflections given for " $\mu$  cordierite" by KARKHANAVALA and HUMMEL (1953) themselves. Therefore, there is no structural analogy between these two compounds<sup>3</sup>.

In general it can be seen from Fig. 2, *E* and *D*, that with increasing  $\text{SiO}_2$  content in the bulk composition most reflections of the quartz solid solutions move gradually to higher values  $2\theta$ . Correlations of cell edges and compositions of the solid solutions are in many cases impossible, simply because these compositions are not known for

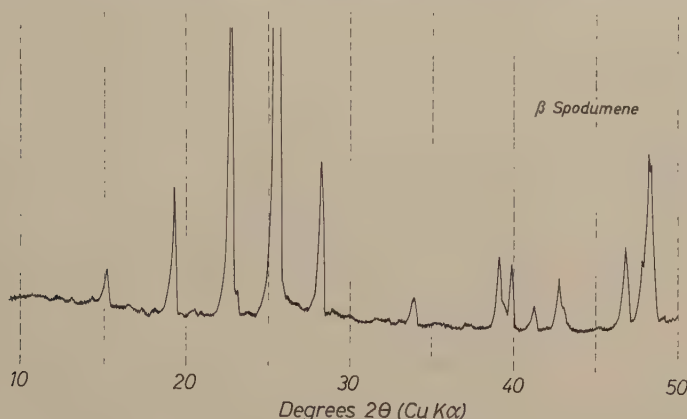


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of synthetic  $\beta$  spodumene,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , made by B. J. SKINNER and D. B. STEWART

reasons given in the previous section. A comparison of the patterns *C* and *D* of Fig. 2, for example, reveals appreciable compositional changes of the quartz phases appearing in the same bulk composition after different heat treatments.

In an attempt at correlation, quartz solid solutions were chosen which had been crystallized from glasses Nos. 1–9 and 2:2:5 at temperatures between  $900^\circ$  and  $1050^\circ\text{C}$  and which showed the least amounts of residual glass and no other crystalline phases present.

<sup>3</sup> It should also be noted that the reflections given for " $\mu$  cordierite" of the composition  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  by KARKHANAVALA and HUMMEL (1953) are consistently slightly different from those given in Table 2 for the quartz solid solution of the same bulk composition. Because of the deviation of the refractive index (1.550) of the 2:2:5 glass used by these investigators from the correct value (1.556 according to Iiyama, 1955; 1.555 according to Schreyer and Schairer, 1961a), however, this bulk composition is suspect of considerable inaccuracy.

Table 3. *Physical constants of metastable quartz solid solutions*

| No.*  | Composition of glass in weight percent |                                |                  | Heat treatment of glass |         | Physical constants of quartz-type structures |          |                      | Measuring temperature |
|-------|--|--------------------------------|------------------|-------------------------|---------|--|----------|----------------------|-----------------------|
|       | MgO                                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |                         |         | <i>a</i>                                     | <i>c</i> | <i>n<sub>m</sub></i> |                       |
| 1     | 16.64                                  | 42.06                          | 41.30            | 900°                    | 19 hr.  | 5.270  | 5.329    | 1.557                | Room                  |
| 2:2:5 | 13.79                                  | 34.86                          | 51.35            | 900°                    | 20 hr.  | 5.200  | 5.345    | 1.550                | temp.                 |
| 2     | 12.33                                  | 31.17                          | 56.50            | 1050°                   | 1 day   | 5.189  | 5.366    | 1.543                | "                     |
| 3     | 11.90                                  | 30.10                          | 58.00            | 1050°                   | 1 day   | 5.182  | 5.369    | 1.543                | "                     |
| 4     | 11.34                                  | 28.66                          | 60.00            | 1000°                   | 20 hr.  | 5.177  | 5.353    | n.det.               | "                     |
| 5     | 9.65                                   | 24.40                          | 65.95            | 1000°                   | 3 days  | 5.145  | 5.365    | 1.540                | "                     |
| 6     | 9.24                                   | 23.36                          | 67.40            | 1000°                   | 3 days  | 5.138  | 5.367    | 1.539                | "                     |
| 7     | 9.50                                   | 22.50                          | 68.00            | 1050°                   | 1 day   | 5.127  | 5.380    | 1.539                | "                     |
| 8     | 8.55                                   | 21.61                          | 69.84            | 900°                    | 5 days+ | 5.127  | 5.399    | 1.536                | "                     |
|       |  |                                |                  | 1050°                   | 1 day   |  |          |                      |                       |
| 9     | 7.58                                   | 19.17                          | 73.24            | 900°                    | 6 days+ | 5.120  | 5.410    | 1.535                | "                     |
|       |  |                                |                  | 1050°                   | 2 days  |  |          |                      |                       |
|       |  |                                |                  | 900°                    | 6 days+ | 4.981  | 5.403    | ~1.540?              | "                     |
|       |  |                                |                  | 1050°                   | 2 days+ |  |          |                      |                       |
|       |  |                                |                  | 1250°                   | 18 hr.  | 5.021  | 5.451    | n.det.               | 730°C                 |
|       |  |                                |                  | 900°                    | 6 days+ |  |          |                      |                       |
|       |  |                                |                  | 1050°                   | 2 days+ |  |          |                      |                       |
|       |  |                                |                  | 1250°                   | 18 hr.  |  |          |                      |                       |

\* Numbers correspond to those given in Fig. 1.

The cell edges *a* of these phases listed in Table 3 were determined by measuring the positions of the 100 and 200 reflections. In Fig. 4 values of *a* obtained are plotted versus compositions of the glasses. It is apparent that the values cluster around a straight line descending with increasing SiO<sub>2</sub> contents towards the cell edge *a* of pure high quartz<sup>4</sup>. Similarly, the cell edges *c* were determined using the values of *a* previously established and the measured positions of the 101 and 102 reflections. Again the plotted values *c* cluster along a straight line, which, however, ascends gradually with increasing SiO<sub>2</sub> content of the glass towards the *c* value of pure high quartz<sup>4</sup>. Owing to the relatively small degree of accuracy of the compositions of the phases as well as of the x-ray measurements these curves can

<sup>4</sup> These values were recalculated from the data given by JAY (1933) for *d*<sub>100</sub> and *c* of pure quartz at 579°C. Because of the very low negative thermal expansion of high quartz these values are for our purpose also representative for the metastable persistence of pure high quartz to room temperature.

only be used on a semiquantitative basis. They are, however, sufficiently precise to show the overall relations. By incorporation of the foreign ions  $\text{Mg}^{+2}$  and  $\text{Al}^{+3}$  the cell of high-quartz is more and more contracted parallel to the  $c$  axis, whereas it is expanded perpendicular to the  $c$  axis. The cell edges  $a$  and  $c$  would be expected to be identical in a composition with about 30 weight percent  $\text{SiO}_2$ . This behavior is in contrast to that of the  $\beta$ -eucryptite series in which incorporation of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Al}^{+3}$  causes an expansion of the cell both parallel and perpendicular to  $c$  (HENGLEIN, 1956).

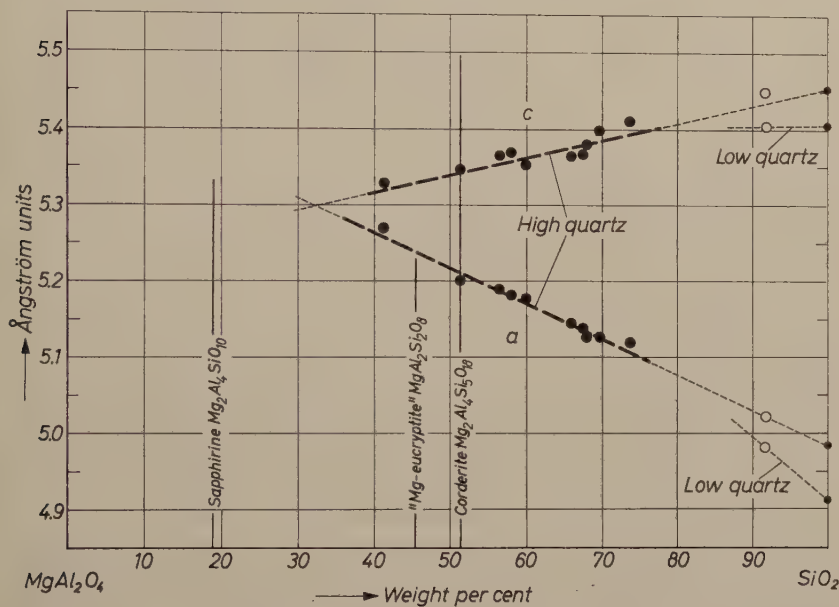


Fig. 4. Variation of cell edges of metastable quartz solid solutions with compositions of glass used as starting material (large solid dots). The open circles indicate cell edges of a quartz solid solution of unknown composition exhibiting a low-quartz structure at room temperature and a high-quartz structure above about  $500^\circ\text{C}$ . Sapphirine composition  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$  ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) after GOSSNER and MUSSGUTH (1923)

Quartz solid solutions obtained from siliceous compositions ( $\sim 70\%$   $\text{SiO}_2$ ) at higher temperatures ( $\sim 1250^\circ\text{C}$ ) have cell edges  $a$  which do not lie along the estimated line of Fig. 4. Their values  $a$  are close to or even below the value for pure high quartz given in Fig. 4. Important observations concerning the nature of these anomalous high-temperature quartz-type structures were made by studies of

their powder diffraction patterns at room temperature in comparison with those of the quartz solid solutions obtained at lower temperatures of crystallization. In Fig. 2 (patterns *C* and *D*) an example of each kind is presented. Pattern *C* bears similar relations to pattern *D* as the pattern of low quartz (*A*) does to that of high quartz (*B*). In both patterns *A* and *C* a fairly strong peak doublet (102 and 111) appears around  $40^\circ 2\theta$  which is reduced to a single weak peak in pattern *D* ( $39^\circ 2\theta$ ) and is almost missing in pattern *B*. When pure low quartz is heated from room temperature (pattern *A*) to its inversion point the intensity of this doublet is decreasing *gradually* throughout this

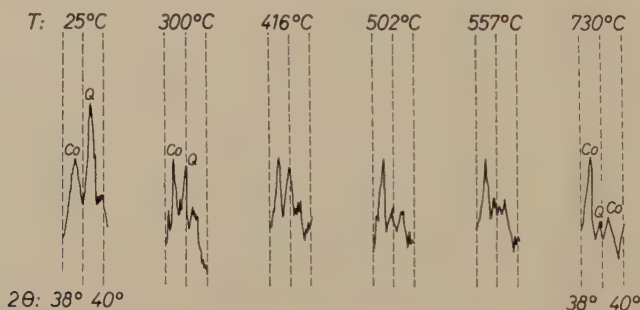


Fig. 5. X-ray diffraction patterns between  $38^\circ$  and  $40^\circ 2\theta$  (copper  $K\alpha$  radiation) of a mixture of highly siliceous metastable quartz solution and cordierite, synthesized from composition 9 at  $1250^\circ\text{C}$ , taken at a series of lower temperatures. Notice the gradual shift and decrease in intensity of the quartz peak (Q) relative to the cordierite peak (Co) with increasing temperature

temperature range until it reaches the state of pattern *B* around  $573^\circ\text{C}$ . This development has been studied by means of a diffractometer heating stage; it can also be seen qualitatively from powder photographs of quartz at various temperatures as published by JAY (1933). For the purpose of a further comparison, high-temperature x-ray work was also done on the sample which had yielded pattern *C* at room temperature<sup>5</sup>. Fig. 5 shows diffraction patterns of the critical range of  $2\theta$  from  $38^\circ$  to  $40^\circ$  for six different temperatures. The additional peak at  $38.5^\circ 2\theta$  is due to cordierite present in the sample and may be considered constant with regard to its relative intensity. Another minor peak of cordierite occurring at  $39.6^\circ 2\theta$  is largely

<sup>5</sup> This work was performed using the new diffractometer heating stage designed by Drs. B. J. SKINNER and D. B. STEWART of the U. S. Geological Survey in Washington, D. C.



covered by the quartz peaks at low temperatures. It is apparent that with increasing temperatures the relative intensity of the main quartz peak, originally at  $39.3^\circ$ , decreases concomitantly with an appreciable shift of the whole peak itself to a lower angle  $2\theta$  because of high thermal expansion of the structure. Between  $416^\circ$  and  $502^\circ\text{C}$  the state of lowest intensity and lowest angle  $2\theta$  is reached which persists unchanged up to higher temperatures.

It is concluded from this behavior, which is identical with that of pure quartz ( $\text{SiO}_2$ ), that the metastable quartz solid solutions synthesized from siliceous compositions at  $1250^\circ\text{C}$  can be quenched to a low-quartz structure at room temperature. Upon heating, this low-quartz structure inverts to a high-quartz structure at a temperature which is apparently below that of pure quartz ( $573^\circ\text{C}$ ). For a closer determination of this inversion temperature a differential thermal analysis of the sample was made, which showed no indication of a phase change in the whole temperature range between  $400^\circ$  and  $580^\circ\text{C}$ . This behavior, however, is not necessarily contradictory to the results obtained by high-temperature x-ray work. Because of the presence of a more or less wide two-phase field for quartz solid solutions (KEITH and TUTTLE, 1952, Fig.3A) the inversion may take place over a temperature range rather than at a particular temperature. Within this temperature range the small values of  $\Delta H$  may not be recorded by the DTA method.

If the metastable quartz solid solutions synthesized at  $1250^\circ\text{C}$  can thus be quenched to low-quartz structures at room temperature their x-ray properties at this temperature should, of course, not be compared with those of high-quartz structures at the same temperature. A proper correlation at room temperature, therefore, can only be made with other low-quartz structures. The values for  $a$  and  $c$  of pure low-quartz ( $\text{SiO}_2$ ) are also shown in Fig.4. Owing to the coexistence of the low-quartz solid solutions quenched from  $1250^\circ\text{C}$  with cordierite their exact compositions are, of course, unknown. The values  $a$  and  $c$  of a representative member synthesized from composition No.9 were determined from the x-ray data at room temperature in a similar manner as were those for the high-quartz solid solutions. The cell edge almost matched the value for pure low quartz, whereas  $a$  was appreciably above the corresponding value of pure low quartz. A semiquantitative determination of the composition of this low quartz solid solution can be made from its x-ray data at high temperatures after inversion into a high-quartz structure

in comparison with the curves for high-quartz solid solutions obtained previously. Although the measurements of the  $d$  values at these high temperatures are certainly not accurate, reasonable values for  $a$  and  $c$  were obtained (Table 3). The more precise value of  $a$  plots on the high-quartz curve for  $a$  of Fig. 4 at a composition containing about 92 percent  $\text{SiO}_2$ . If this composition is close to the unknown true composition, it can be deduced that for low-quartz solid solutions  $a$  increases rapidly, whereas  $c$  stays constant or decreases very slightly with increasing amounts of  $\text{Mg}^{+2}$  and  $\text{Al}^{+3}$  present (Fig. 4).

High-temperature x-ray work up to  $950^\circ\text{C}$  on the metastable high-quartz solid solutions, which had been obtained at relatively low crystallization temperatures ( $T \leq 1050^\circ\text{C}$ ), indicated that no structural changes took place upon heating. The thermal expansion of these phases was found to be extremely low as is the case for pure high quartz ( $\text{SiO}_2$ ) too. This may be of particular interest to ceramists searching for ceramic bodies of low thermal expansion.

### Optical properties

Microscopic examination of the metastable quartz solid solutions synthesized in this study shows the characteristic features of devitrification products. The crystals do not have well developed outlines but are more or less fine-grained feathers and whiskers of negative elongation which are most intimately intergrown, very often in a radial arrangement. In this type of aggregate other phases such as cordierite, cristobalite, a metastable osumilite-type solid solution (SCHREYER and SCHAIRER, 1961 b) and residual glass may be present as well. In favorable cases one can observe fine replacement features on the metastable quartz solid solutions. The formation of cordierite having a lower refractive index than any of the members of the Mg-bearing quartz series commences around the rims of the devitrified glass fragments and proceeds inward along the intergrain boundaries of the quartz feathers.

Correlations of chemical composition of the quartz phases with their optical properties suffer from similar uncertainties as the correlation with x-ray properties already discussed. Optical evidence for compositional changes during crystallization has been found, even if the temperature never exceeded  $1050^\circ\text{C}$ . The glass of composition No. 9, for example, after having been heated at  $900^\circ\text{C}$  for 6 days, was about 70 percent crystalline. The quartz solid solution present was

easily detectable because of its birefringence being approximately 0.002. When this material was heated for another 24 hours at  $1050^\circ\text{C}$  it became sensibly isotropic; a quartz solid solution of a different composition had formed and the amount of residual glass had decreased further.

On account of the fine-grained nature of the quartz materials their optical constants are exceedingly difficult to determine. When they formed intimate mixtures together with residual glass their refractive indices could in many cases not be determined at all. Only a composite mean index, intermediate between that of the glass and the indices of the quartz phase, could then be measured. With longer heating, i.e. with increasing crystallinity of the charges, this composite mean index was found to rise gradually for siliceous bulk compositions and approach that of the quartz solid solution to be examined. Even if there was little or no glass or other crystalline material present the intimate intergrowth of the crystals themselves did not allow separate determination of both  $\varepsilon$  and  $\omega$ , but only of a mean refractive index  $n_m = (\varepsilon + 2\omega)/3$ .

Despite these difficulties, certain trends of the optical properties with composition based on largely crystalline materials can be stated with confidence. The mean refractive indices  $n_m$  decrease with increasing silica contents of the bulk composition (Table 3). Again the values cluster around an approximately straight line, which can conveniently be connected with the mean refractive index for pure high quartz ( $\text{SiO}_2$ , see Fig. 6)<sup>6</sup>.

The birefringence  $|\varepsilon - \omega|$  of the high quartz solid solutions, although it could not be actually measured, also shows a definite decrease with increasing amounts of  $\text{SiO}_2$  present: Whereas it is estimated as 0.009 in 2 : 2 : 5 composition, it is only about 0.002 for composition No. 8 and zero for composition No. 9. In a few favorable cases the optical character of the crystals could be determined as negative. Pure high quartz, on the other hand, after MALLARD and LE CHATELIER (1890), is positive. The sensibly isotropic phase crystallized from composition No. 9, therefore, is likely to represent the unique member of the series where the curves for  $\varepsilon$  and  $\omega$  intersect and therefore  $\varepsilon = \omega$  (Fig. 6). A similar optical behavior is well known for the gehlenite-akermanite series of solid solutions.

<sup>6</sup> The values  $\varepsilon$  and  $\omega$  for pure high quartz were obtained by extrapolating their variation curves determined at temperatures above  $573^\circ\text{C}$  (RINNE and KOLB, 1910) down to room temperature.

The fact that increasing amounts of  $\text{Mg}^{+2}$  and  $\text{Al}^{+3}$  present in the high-quartz structure raise the optical refraction, and hence probably also the density, is in contrast to the relations in the “ $\beta$ -eucryptite series” for which the indices of refraction decrease with increasing LiAl stuffing (WINKLER, 1948). These special relations are obviously caused by the  $\text{Mg}^{+2}$  ions which, although of about equal size, contribute four times as many electrons to the structure as  $\text{Li}^+$ . The

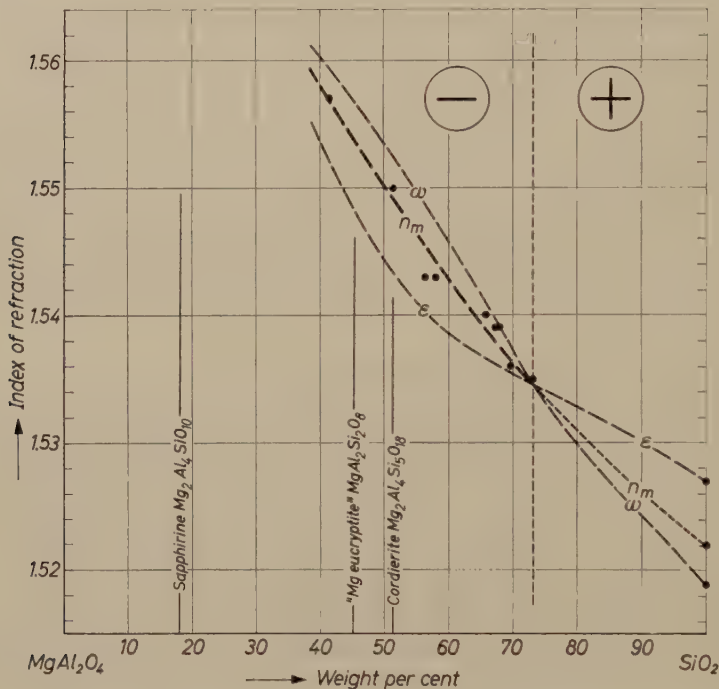


Fig. 6. Variation of mean refractive index  $n_m$  of metastable high-quartz solid solutions with compositions of glass used as starting material (large solid dots). Values for pure high quartz ( $\text{SiO}_2$ ) extrapolated from data of RINNE and KOLB (1910). Notice the change in optical character which is caused by an intersection of the curves for  $\epsilon$  and  $\omega$  whose probable courses are shown by light dashes.

Sapphirine composition after GOSSNER and MUSSGUTH (1923)

optical peculiarities are also believed to be a function of the diminishing cell edges  $c$  of the Mg-bearing structures.

No optical data could be obtained directly on the low-quartz solid solutions quenched from  $1250^\circ\text{C}$  in siliceous compositions, because they were always very intimately intergrown with cordierite and more



or less cristobalite. The mixtures with cordierite alone exhibited a composite mean index of refraction of about 1.534. Since the cordierite mean index is about 1.523, it is suggested that the mean index of the low-quartz solid solution alone is around 1.540, which is close to that of pure low quartz at room temperature. The optical sign is predicted to be positive.

### Summary and conclusions

Incorporation of the foreign ions  $\text{Mg}^{+2}$  and  $\text{Al}^{+3}$  in the silica framework permits the metastable formation of quartz-type structures above the temperature stability limits of pure quartz ( $\text{SiO}_2$ ), i.e. above  $867^\circ\text{C}$ .

Metastable quartz-type structures may form a series of solid solutions along part of the line  $\text{SiO}_2\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ . Although the absolute range of this solid solution is unknown, at least 58.7 weight percent  $\text{SiO}_2$  can be replaced by appropriate ratios of  $\text{MgO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

With increasing amounts of  $\text{Mg}^{+2}$  and  $\text{Al}^{+3}$  present in the quartz structure the cell edge  $c$  decreases whereas the cell edge  $a$  as well as the optical refraction increases. The optical character changes from positive to negative at a composition containing about 73 weight percent  $\text{SiO}_2$ .

Members of the series with  $\text{SiO}_2$  contents at least up to 73 weight percent can be quenched to room temperature as high-quartz structures. In more siliceous members containing more than approximately 92 weight percent  $\text{SiO}_2$  an inversion similar to the one found in pure quartz ( $\text{SiO}_2$ ) takes place during the quench. The temperature of this inversion with respect to that of pure quartz is lowered by the incorporation of foreign ions.

ROY (1959) used the name "silica O" for a "family of phases" with a high-quartz structure such as those described here and called this "a new common form of silica". This terminology is unfortunate for two reasons: (1) The *new phases* are invariably not of pure silica ( $=\text{SiO}_2$ ) composition. (2) The pure  $\text{SiO}_2$  end member of the various series is quartz itself. Furthermore, ROY's main reason for a new name, i.e. the assumption that "silica O material is not related by a displacive transition to low quartz", does not always hold according to the results presented in this paper. Therefore, the writers recommend that the name "silica O" for these quartz solid solutions be abandoned.

### Appendix: Quartz solid solutions in the system $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and the possible occurrence of quartz solid solutions in nature

SCHAIRER and YAGI (1952) in their paper on the system  $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  had reported the appearance of quartz when glasses of appropriate composition were devitrified at temperatures between  $800^\circ$  and  $950^\circ\text{C}$ . When this quartz was heated at or above  $1050^\circ\text{C}$  it inverted to cristobalite.

Based on the experience in the system  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  it was suspected that this quartz described by SCHAIRER and YAGI is not of pure  $\text{SiO}_2$  composition. Therefore, one of the glasses prepared by SCHAIRER and YAGI, with an approximate composition  $\text{FeO}$  23,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  22,  $\text{SiO}_2$  55, was heated in an evacuated silica glass tube at  $900^\circ\text{C}$  for 24 hours. The crystalline products obtained were hercynite, little fayalite and an appreciable amount of a quartz-type structure with  $d$  values differing from those of pure quartz ( $\text{SiO}_2$ ). This suggests that under appropriate conditions Fe can also enter the quartz structure together with Al. This is not surprising considering the capability of mutual substitution of Fe and Mg in many natural minerals. Assuming a similar relationship between cell size and composition for the Fe-bearing quartz solid solution as for the Mg-bearing ones, one might expect around 10 weight percent of  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  in the quartz structure synthesized. It appears from the x-ray pattern that the Fe-bearing quartz solid solution was quenched as a high-quartz structure. Further investigations will be necessary to determine whether the Fe-bearing quartz solid solutions have a true range of stability or whether they also are metastable.

The coexistence of the Fe-bearing quartz solid solution with hercynite in this rather siliceous bulk composition is no doubt due to the failure of the phase Fe cordierite to crystallize. It may also indicate that the range of solid solution for the Fe-bearing quartz solid solutions is not as extensive as for the Mg-bearing ones.

Thus, we now know three different cations— $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  (or even  $\text{Fe}^{+3}$ ?)—which can, under appropriate conditions, together with  $\text{Al}^{+3}$ , enter the quartz structure. This fact enhances the possibility of encountering quartz solid solutions of this kind also in nature. The most likely rocks in which one might expect these phases to be present would be devitrified volcanic glass or crystallized former gels which are known to retain metastable phases for long periods of time.

### Acknowledgments

The authors wish to thank Drs. B. J. SKINNER and D. B. STEWART of the U. S. Geological Survey, Washington, D. C., in whose diffractometer heating stage part of the high-temperature x-ray work has been done, and who provided the  $\text{LiAl}$ -silicates for x-ray studies. Furthermore, we wish to thank our colleagues at the Geophysical Laboratory, Dr. R. A. YUND, who performed the differential thermal analysis, and Dr. H. S. YODER, JR., with whom we had many stimulating discussions.

### References

- W. F. BRADLEY and R. E. GRIM (1951), High-temperature thermal effects of clay and related minerals. *Am. Min.* **36**, 182–201.
- M. J. BUERGER (1954), The stuffed derivatives of the silica structures. *Am. Min.* **39**, 600–614.
- C. DOELTER (1914), *Handbuch der Mineralchemie*. Vol. II, Dresden.
- B. GOSSNER und F. MUSSGUG (1923), *Tübinger naturw. Abhandlungen*, No. 5, 10.
- E. HENGLEIN (1956), Zur Kenntnis der Hochtemperatur-Modifikationen von Lithium-Aluminium-Silikaten. *Fortschr. Min.* **34**, 40–43.
- E. F. HOLDEN (1925), The cause of color in smoky quartz and amethyst. *Am. Min.* **10**, 203–252.
- T. IYAMA (1955), Existence of indialite solid solutions. *Proc. Japan. Acad.* **31**, 166–168.
- A. H. JAY (1933), The thermal expansion of quartz by x-ray measurements. *Proc. Roy. Soc. [London]* **142**, 237–247.
- M. D. KARKHANAVALA and F. A. HUMMEL (1953), The polymorphism of cordierite. *Jour. Am. Ceram. Soc.* **36**, 389–392.
- M. L. KEITH and O. F. TUTTLE (1952), Significance of variation in the high-low inversion of quartz. *Am. Jour. Sci., Bowen Vol.*, 203–280.
- E. MALLARD et H. LE CHATELIER (1890), Sur la variation qu'éprouvent, avec la température, les biréfringences du quartz, de la barytine, et du disthène. *Bull. Soc. Franç. Min.* **13**, 123–129.
- G. A. RANKIN and H. E. MERWIN (1918), The ternary system  $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ . *Am. Jour. Sci.* **45**, 301–325.
- F. RINNE und R. KOLB (1910), Optisches zur Modifikationsänderung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Quarz sowie von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Leucit. *Neues Jahrb. Min.* **1910**, Bd. II, 138–158.
- R. ROY (1959), Silica O, a new common form of silica. *Z. Kristallogr.* **111**, 185–189.
- R. ROY and E. F. OSBORN (1949), The system lithium metasilicate–spodumene–silica. *Jour. Am. Chem. Soc.* **71**, 2086–2095.
- J. F. SCHAIRER and K. YAGI (1952), The system  $\text{FeO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ . *Am. Jour. Sci., Bowen Vol.*, 471–512.
- W. SCHREYER and J. F. SCHAIRER (1958), Anhydrous alkali-free cordierites. *Carnegie Inst. Washington Year Book* **57**, 197–199.

- W. SCHREYER and J. F. SCHAIRER (1961 a), Compositions and structural states of anhydrous Mg-cordierites: A reinvestigation of the central part of the system  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *Jour. Petrology* **2**, in press.
- W. SCHREYER and J. F. SCHAIRER (1961 b), Metastable osumilite- and petalite-type phases in the system  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *Am. Min.*, in press.
- E. R. SEGNI (1957), Sapphirine-bearing rocks from MacRobertson Land, Antarctica. *Min. Mag.* **31**, 690-697.
- B. J. SKINNER and H. T. EVANS, JR. (1960), Crystal chemistry of  $\beta$ -spodumene solid solutions on the join  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *Am. Jour. Sci.*, Bradley Vol. 312-324.
- J. v. VULTÉE und J. LIETZ (1956), Über die Rolle des Titans als Färbungsursache von Blau- und Rosenquarzen. *Neues Jahrb. Min., Monatshefte*, 49-58.
- H. G. F. WINKLER (1948), Synthese und Kristallstruktur des Eukryptits,  $\text{LiAlSiO}_4$ . *Acta Crystallogr.* **1**, 27-34.



## Low quartz

### On the geometry of its structure framework in terms of the directed bond

By ABRAHAM HOFFER \*

Department of Geology, University of Chicago

With 6 figures

(Received January 8, 1960)

#### Auszug

Richtungen der Quarzstruktur, die zur Deutung von Deformationserscheinungen wichtig sind, und die Winkel zwischen diesen Richtungen wurden aus den Gitterkonstanten und den Atomkoordinaten berechnet. Die gefundenen Werte werden tabelliert und an Hand von Projektionen diskutiert. Das Ergebnis geht hinaus auf eine Betrachtung der Struktur in bezug auf: 1. die Richtungen der Verbindungsgeraden zweier benachbarter verschiedenartiger Atome, 2. die Ebenen durch zwei solche Richtungen, 3. die Richtungen der Symmetrieelemente der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, 4. die Winkel zwischen den genannten Richtungen und Ebenen.

Aus den Ergebnissen der Untersuchung wird geschlossen, daß es fünf nichtrationale potentielle Spaltflächen, unter  $29^\circ 19'$ ,  $47^\circ 38'$ ,  $51^\circ 46'$ ,  $61^\circ 38'$  und  $78^\circ 56'$  gegen die 3zählige Hauptachse, gibt und daß diese unvollkommenen Spaltbarkeiten von nahezu gleicher Güte zusammen den muscheligen Bruch ergeben. Spaltbarkeit nach Ebenen hat für Winkel von  $43^\circ 52'$  und  $66^\circ 29'$  minimale Wahrscheinlichkeit. Unterhalb der Bruchgrenze scheint die Deformation durch Rotation der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder um ihre 4zähligen Drehspiegelungsachsen zu erfolgen.

#### Abstract

Structurally critical directions, from the point of view of interpreting deformation features in quartz, and their angular relations have been computed from lattice constants and coordinate parameters. The computed values are tabulated, projected and discussed. This in effect amounts to an analysis of the structure in terms of:

- (1) the directions of lines joining nearest neighbouring unlike nuclei;
- (2) planes defined by combinations of nearest neighbouring nuclei;
- (3) the directions of symmetry elements for  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups; and
- (4) the angular relations among all these directions and planes.

---

\* Present address: Department of Physics, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania.

It is suggested that there are five non-rational potential fracture planes, as measured from the unique axis, at angles of  $29^{\circ}19'$ ,  $47^{\circ}38'$ ,  $51^{\circ}46'$ ,  $61^{\circ}38'$ , and  $78^{\circ}56'$ . These imperfect cleavages of roughly equal facility are believed to combine to give rise to conchoidal surfaces of fracture. At angles  $43^{\circ}52'$  and  $66^{\circ}29'$  planar fractures should tend to be inhibited. Below the rupture strength, deformation is thought to occur through rotation of  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups about their axes of  $\bar{4}$  symmetry.

### Introduction

The object of this study is to compute and assemble in a convenient form data bearing on angular relationships among structural directions which appear to be critical from the point of view of interpreting the development of observed deformation features in quartz. The need for such work arose because, in the past, interpretations of deformation features in quartz have often been based on models which were implicitly built for materials in which atomic nuclei are generally economically packed, where high coordination numbers prevail and in which either metallic or ionic bonding dominates. The lack of agreement of such models with the structural properties of quartz raises the question of the validity of their application to quartz. Any model which pretends to describe cohesive energy should make significant the detailed features of the crystal structure. Certainly an important aspect of such a model would be nearest-neighbour relationships, that is, the distribution of, and the directions and distances between nearest like, as well as nearest unlike, nuclei. This should be especially applicable to those compounds exhibiting only one type of bond.

The approach is based on the geometry of the ideally perfect crystal. Structural defects in real quartz — while greatly affecting its absolute strength — should never completely obscure the directional central tendencies for the development of deformation features. Defects are thought to constitute the initial structural discontinuities to be propagated as a result of stress to neighbouring defects of a similar or of a different type, — commonly in more or less random directions, but most frequently in planes controlled by the geometry of the ideal structure.

Descriptions of deformation phenomena developed in nature as well as in the laboratory (such as the various types of extinction undulosity, deformation lamellae, planar development of liquid inclusions, fractures and cleavages, differential hardness, etc.), and the history of interpretations of their development, are well covered in the selected literature listed at the end of this paper. This work was

undertaken principally as a contribution toward the establishment of a satisfactory basis for the interpretation of the development of deformation features observed in quartz-bearing metamorphic rocks.

The values for the coordinate parameters used in these computations are those recently found by R. A. YOUNG and BEN POST of the Polytechnic Institute of Brooklyn, New York. The cell dimensions used are those given by SWANSON and FUYAT in National Bureau of Standards Circular 539, Vol. III, of 1953.

Coordinate parameters<sup>1</sup>  $x = 0.4152 \pm 0.0007$

$y = 0.2678 \pm 0.0006$

$z = 0.1184 \pm 0.0004$

$u = 0.4705 \pm 0.0003$

Cell dimensions  $a = 4.91_3 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.40_5 \text{ \AA}$ .

The arguments and statements of likelihood advanced in the following section to justify the procedure are not meant to be generalized. They are thought to be valid for quartz because it consists of but two atomic species, because all nearest neighbouring unlike nuclei are equidistant, and because the distances between second-nearest neighbouring unlike nuclei are large as compared with the distances between nearest neighbours.

### Procedure

The first step was to compute directions in the structure framework which appear to be critical from the point of view of controlling the behaviour of quartz under stress. Such are the directions of the lines joining each nucleus of oxygen to its nearest neighbouring nucleus of silicon, for they are likely to coincide with directions of maxima in the cohesive-force field<sup>2</sup> and hence are expected to be of

<sup>1</sup> For easy reference, an orthogonal projection of the structure model (BRAGG) for right-handed quartz onto the plane (0001) is shown in Fig.4. The point coordinates are:

Silicon:  $u, 0, 0$ ;

$\bar{u}, \bar{u}, \frac{1}{3}$ ;

$0, u, \frac{2}{3}$ ;

Oxygen:  $x, y, z$ ;

$\bar{y}-x, \bar{x}, \frac{1}{3}+z$ ;

$\bar{y}, x-y, \frac{2}{3}+z$ ;

$x-y, \bar{y}, z$ ,

$\bar{y}, x, \frac{2}{3}-z$ ;

$x, y-x, \frac{1}{3}-z$ .

<sup>2</sup> For the purpose of this paper the phrase "cohesive-force field" is defined as the virtually continuous vectorial distribution of the forces of cohesion in the structure framework — that is, the combined effects of attraction and repulsion integrated over all inter-nuclear distances in the range from nearest neighbours to the crystal boundaries.

special significance for stress conditions exceeding the rupture strength<sup>3</sup>. Other directions of interest are those of the axes of  $\bar{4}$  symmetry in  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups which could assume the rôle of axes of rotation of  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups under stress conditions below the rupture strength. Since, incidentally, the bond directions considered above happen to approximate closely the normals to planes defined by the positions of three nuclei of oxygen within the same  $\text{SiO}_4^{4-}$  group, it was felt appropriate for the sake of completeness to include in the computation of significant directions, the normal of at least one of the twelve planes defined by the positions of all three nuclei of silicon in the unit cell.

The next step was to compute the equations for all the planes which are defined by intersecting bond directions—that is, planes defined by the positions of three nearest neighbouring nuclei (two of which, only, are alike)—, since the normals of such planes are likely to represent directions of minima in the cohesive-force field<sup>4</sup>.

The final step was to compute the angles between each pair of the critical directions and normals considered above, since their sines and cosines should be useful as estimates of the relative magnitudes of maxima and minima in the cohesive-force field.

None of the computed directions and normals is exactly parallel to another, in spite of a marked tendency for clustering. Most of the computed directions and planes appear to be non-rational. The spacings of planes were found to be insignificantly small. It is thought highly probable that computed values for point populations in each plane would also be insignificant, although no such computations were actually carried out.

The following section presents a description of a compilation of classified computed data which should be of interest from the point of view of interpreting the development of deformation features in quartz.

### Observations on charts and projections

Along the top margin of each of the three charts appear the reciprocals of the intercepts of critical directions or planes expressed as decimal fractions of  $a$ , and standardized by taking  $c$  equal to plus one (except for the case where a direction is normal to  $c$ ). The left-hand

<sup>3</sup> For the sake of brevity these directions will hereafter be referred to as "bond directions".

<sup>4</sup> It is pointed out that the normals of these planes are very nearly parallel to the directions of lines joining nearest neighbouring like nuclei.



margin gives direction cosines for critical directions or planes, with  $+y$  corresponding to  $+a^*$ . The numbers 1,2,3, in the sub-margins refer to identical  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups.

Chart I lists the angular relationships among the twelve bond directions (corresponding to the axes of three-fold symmetry in  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups, and thus defining planes occupied by oxygen nuclei only), the nine directions corresponding to the axes of  $\bar{4}$  symmetry in  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups, and the normal of one of a set of six equivalent planes from among the two hexagonal sets of planes which contain all three silicon nuclei. All the directions listed along the top and in the left-hand margin of Chart I are stereographically projected onto the upper hemisphere in Fig. 1.

The twelve bond directions (four to each  $\text{SiO}_4^{4-}$  group) fall into two ditrigonal sets (designated by a  $\Delta$ ). The nine axes of  $\bar{4}$  symmetry in  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups (shown by an  $\times$ ) fall into three trigonal sets. Above the diagonal, Chart I lists the cosines of the angles between each pair of directions. Below the diagonal the chart gives the non-rational indices for  $a_1$ ,  $a_2$ , and  $a_3$  of planes defined by intersecting bond directions and also indicates the intersections of axes of  $\bar{4}$  symmetry near the centers of  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups.

Chart I shows that there are no mutually perpendicular bond directions, the largest angle between any one pair of bonds being  $77^\circ 10'$ . The  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups are actually slightly skewed; the angles between the lines joining one nucleus of silicon with two of oxygen are not equal, but as follows:

two at  $108^\circ 44'$   
 one at  $109^\circ 09'$   
 one at  $110^\circ 03'$   
 two at  $110^\circ 05'$ .

Similarly, one of the three angles between their would-be axes of  $\bar{4}$  symmetry falls short of  $90^\circ$  by  $0^\circ 57'$ . The angle between the lines joining two nuclei of silicon to the nucleus of oxygen which links the two  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups however is unique at  $143^\circ 54'$ .

Fig. 1 suggests that the directions given in the margins of Chart I are distributed along curves of the general form

$$r = a \cdot \cos^b [3/2 (\Theta + c)] + d,$$

which are centered by the poles of the rational growth faces. For the curves drawn in Fig. 1 the radii of curvature about  $m$  seem to be near  $48^\circ$  and  $74^\circ$ ; the radii of curvature about  $r$  and  $z$  appear to be near  $36^\circ$  and  $22^\circ$  respectively.

Chart II lists the angular relationships among the twenty-four planes that are defined by intersecting bond directions and whose

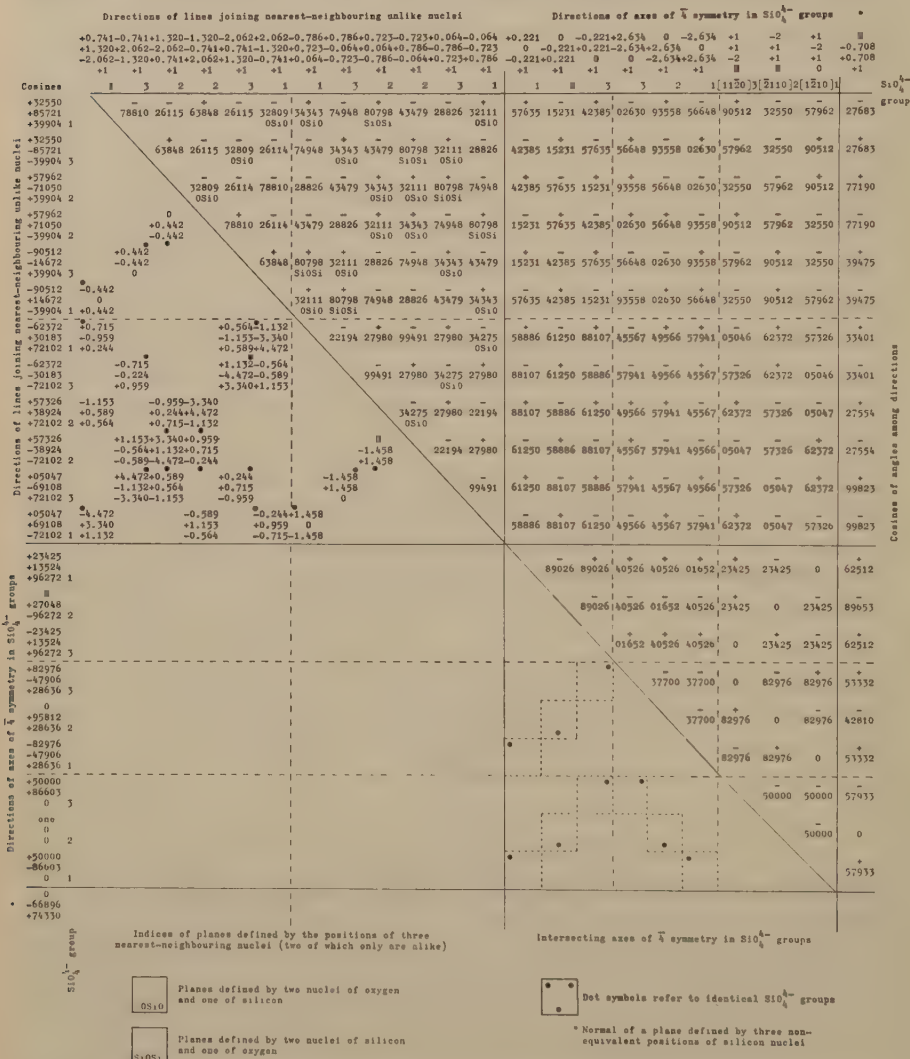


Chart I: Angular relations between structurally critical directions in the framework of low quartz.

indices appear below the diagonal in Chart I. These planes, which are stereographically projected onto the upper hemisphere in Fig. 2, fall into two classes:

(a) one ditrigonal set of planes (shown by  $\bullet$ ), each plane defined by the positions of two nuclei of silicon and one of oxygen. All these have their poles on almost exactly the same small circle about the

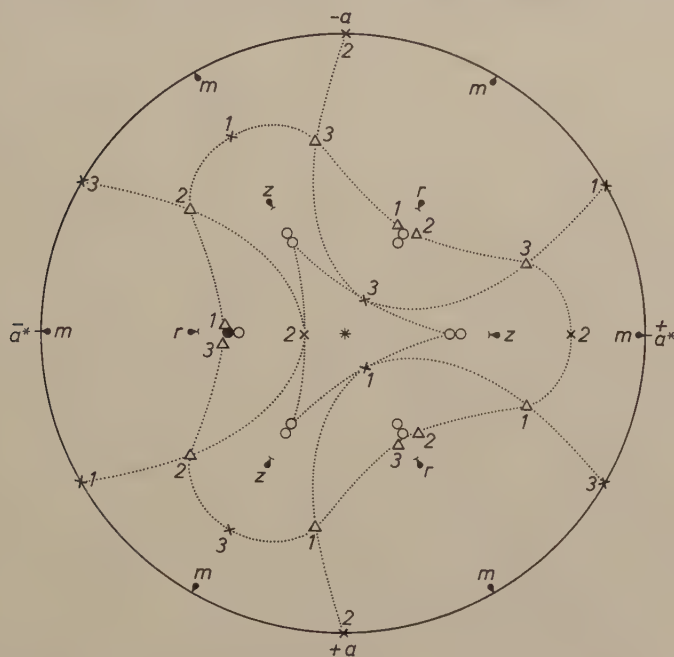


Fig. 1. Stereographic projection of structurally critical directions (upper hemisphere).  $\Delta$  directions of lines joining two nearest neighbouring unlike nuclei;  $\times$  directions of axes of  $\bar{4}$  symmetry in  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups;  $\circ \bullet$  poles of planes defined by the non-equivalent positions of three nuclei of silicon in the unit cell;  $\rightarrow$  rational growth forms; ..... curves through critical directions; 1, 2, 3, numbers refer to identical  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups

unique axis ( $51^\circ 46'$ ) as the two rational rhombohedra  $\{10\bar{1}1\}$  and  $\{01\bar{1}1\}$ . They are however not identical with the rhombohedra, but alternate with them.

(b) planes defined by the positions of two nuclei of oxygen and one of silicon:

1) one ditrigonal set of planes (shown by  $\times$ ) and one trigonal set of planes (shown by  $\diamond$ ) whose poles are distributed about the unique





2) one ditrigonal set of planes (shown by  $\circ$ ) and one trigonal set of planes (shown by  $\Delta$ ) whose poles are distributed about the unique axis in concentric circles with radii *smaller* than that of the circle containing the poles of the rational rhombohedra (these are referred to as "inner sets" in the chart headings).

Above the diagonal, Chart II lists the cosines of the dihedral angles; below the diagonal the chart lists the direction cosines for the

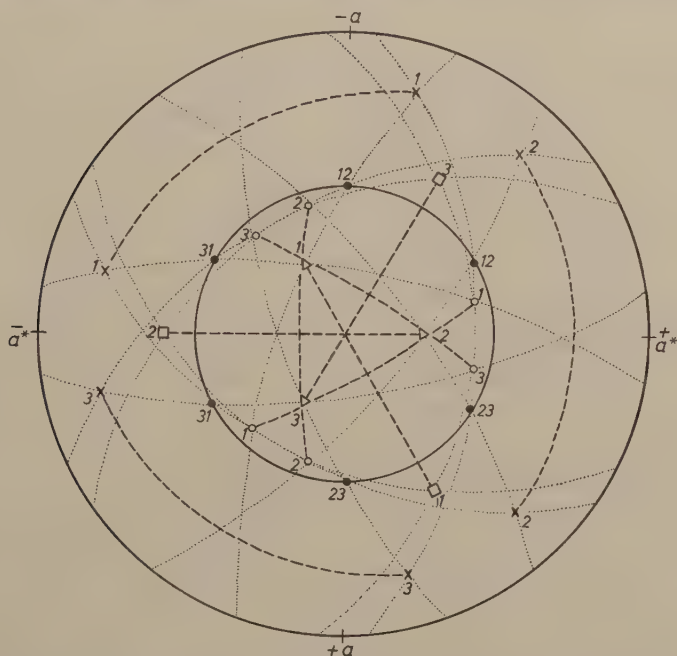


Fig.2. Stereographic projection of planes defined by the positions of three nearest neighbouring nuclei (two of which only are alike), (upper hemisphere).  $\bullet$ —planes defined by the positions of two nuclei of silicon and one of oxygen, the poles of which are all located on the same small circle about  $c$  as  $r \{10\bar{1}1\}$  and  $z \{01\bar{1}1\}$ ;  $\Delta$   $\circ$  inner sets of planes defined by the positions of two nuclei of oxygen and one of silicon;  $\diamond$   $\times$  outer sets of planes defined by the positions of two nuclei of oxygen and one of silicon; ---- great circle arcs joining poles for mutually perpendicular planes; ..... zones containing four poles each; 1,2,3 numbers refer to identical  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups.

lines of intersection of pairs of these planes. Here the twelve bond directions listed in the margins of Chart I are repeated six times; the nine directions corresponding to the axes of  $\bar{4}$  symmetry in  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups however appear only once. Although there are no mutually

perpendicular bond directions, a considerable number of planes defined by their intersections do have dihedral angles of close to, if not exactly,  $90^\circ$ .

The 276 directions listed below the diagonal in Chart II are plotted on the upper hemisphere of an equal-area net (Fig. 3) and contoured at half per cent intervals. The most conspicuous feature of this diagram is a trigonal maximum of approximately 10 per cent



Fig. 3. Equal-area projection for 276 lines of intersection among planes defined by the positions of three nearest neighbouring nuclei (two of which only are alike), (upper hemisphere).  $\blacktriangle$  directions of lines joining two nearest neighbouring unlike nuclei;  $\times$  directions of axes of  $\bar{4}$  symmetry in  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups; ..... contours are at half per cent intervals;  $\text{stippled}$  areas are below  $1/2$  per cent

located on the trace of  $a^*$  at  $43^\circ 56'$  from the unique axis. Less pronounced are one set of trigonal and one of ditrigonal maxima, each of approximately 3 per cent. The trigonal one of these weaker maxima is also located on the trace of  $a^*$  at  $73^\circ 22'$  from the unique axis, while the ditrigonal maxima are disposed approximately  $18^\circ$  to either side of the trace of  $a^*$  and at  $66^\circ 29'$  from the unique axis. The remainder of the zones about  $a$  and  $c$  is characterized by areas of low point

Each of the three prominent maxima which are  $73^{\circ}45'$  apart contains two of the axes of three-fold symmetry in  $\text{SiO}_4^-$  groups. These two bond directions are actually  $5^{\circ}47'$  apart. Fig.5 shows a

Chart III: Angular relations between structurally critical directions and planes defined by the positions of three nearest-neighbouring nuclei (two of which only are alike)

schematic projection of  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups onto a plane across one of the strong maxima. Of the lesser maxima in Fig. 3 the paired contain one bond direction each, while the feeble maximum on the trace of  $a^*$  contains one axis of  $\bar{4}$  symmetry in  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups. The remaining axes of  $\bar{4}$  symmetry in  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups do not give rise to conspicuous maxima. It is of interest that the point maxima in Fig. 3 are concentrated near the trace of  $a^*$ , that is, parallel to  $\{11\bar{2}0\}$ , which is the composition plane for each of the two important twin laws.

Chart III contains the sines of the angles of intersection between the twenty-two directions listed in the margins of Chart I and the twenty-four planes listed in the margins of Chart II. Intersections coinciding with structure positions are marked: O, Si (or X in the case of axes of  $\bar{4}$  symmetry in  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups).

To obtain estimates of the relative magnitudes of the cohesive forces in given directions, the sines of the angles of intersection with the twelve bond directions have been summed for each of the twenty-four planes. The algebraic sum of sines in each case is, of course, zero. Their absolute sums are found to differ by no more than 7 per cent. The figures are listed in Table 1.

Table 1. *Relative differences in cohesive forces normal to planes*

| Type of plane | Distance of pole from c | Number of equivalent planes | Absolute sum of sines of angles of intersection with bonds | Difference between O—Si—O plane at $29^\circ 19'$ |          | Expected increase over the frequency of rupture (Fig. 6) per cent |
|---------------|-------------------------|-----------------------------|--|---|----------|---|
|               |                         |                             |  | absolute  | per cent |   |
| O—Si—O        | $29^\circ 19'$          | 3                           | 585948   |   |          |   |
| O—Si—O        | $47^\circ 38'$          | 6                           | 552546   | 033402  | 5.7      | 111.4   |
| Si—O—Si       | $51^\circ 46'$          | 6                           | 560207   | 025741  | 4.4      | 105.5   |
| O—Si—O        | $61^\circ 38'$          | 3                           | 545150   | 040798  | 7.0      | 7.0   |
| O—Si—O        | $78^\circ 56'$          | 6                           | 577178   | 008770  | 1.5      | 103.0   |

Independently computed values are consistent well beyond the number of decimal places listed in the charts, though no claim can be made for the actual significance of extreme right-hand digits. Decimal points are omitted where their location is self-evident. All projections are for the upper hemisphere. The computed data do not distinguish between the enantiomorphous varieties.



### Discussion

The facility of planar propagation of a point of discontinuity within the structure framework should depend on both the spacing of the considered plane and the density of points in it, in addition to the magnitudes and angular distribution of the parallel components of the bonding forces. The frequency of rupture should be a maximum in the plane for which these four factors—the spacing, the density, the magnitudes of the parallel components of the cohesive forces and the degree of uniformity of their angular distribution—are jointly maximized. If the combined effect of spacing and density for each of the non-rational, closely spaced and probably sparsely populated planes considered above should be approximately alike and if the parallel components of the bonding forces be distributed in similar patterns, the expected frequency distribution (Fig. 6) of planar fractures as referred to the optic axis would be characterized by two prominent lows located near  $43^{\circ}52'$  and  $66^{\circ}29'$  respectively, and five non-homoscedastic peaks of unequal skewness near  $29^{\circ}19'$ ,  $47^{\circ}38'$ ,  $51^{\circ}46'$ ,  $61^{\circ}38'$  and  $78^{\circ}56'$ , covering respectively 12 per cent, 26 per cent, 25 per cent, 13 per cent, and 24 per cent of the population of approximately planar fractures (Table 1).

The deviations from these directional central tendencies, which are thought to be controlled by the ideal structure would be produced largely by the presence of structural defects in real quartz grains. Moreover, the kinds, the amounts and the distribution of structural defects are bound to modify greatly the absolute strength one might predict on the basis of a consideration of an ideally perfect crystal. In view of the relatively large values of the elastic stiffness constants the effects of thermal oscillations on the predicted central tendencies can probably be safely ignored.

It should be mentioned here that, in conformity with the slight skewness of the  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups pointed out above, the computed distances between nuclei of oxygen and their nearest neighbouring nucleus of silicon are not all equal, but  $1.61_2 \text{ \AA}$  and  $1.60_4 \text{ \AA}$  respectively. As a consequence the cohesive forces (considering nearest neighbouring nuclei alone) cannot be regarded as exactly equivalent in all of the twelve computed directions. The difference, which amounts to 1.0 per cent at the most, has been neglected in Table 1. Apart from the possible differential effects of spacings, densities, angular distributions of parallel components, and variance and skewness of frequency distributions, experimental deviations from this hypo-

thetical scheme (Fig. 6) may be due to the contribution of growth discontinuities parallel to  $m$ ,  $r$  and  $z$ , as well as to systematic errors in optic measurements<sup>5</sup>.

Observed in the hand specimen the twenty-four imperfect "cleavages" of similar facility should tend to coalesce to form more or less curved surfaces of rupture.

One of the principal assumptions underlying most arguments put forward in this paper is that the cohesive forces in the directions of

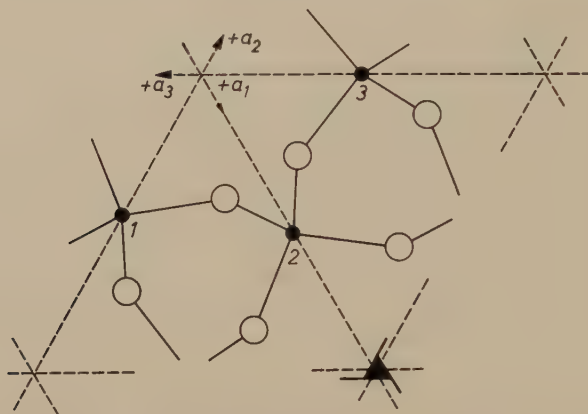


Fig. 4. Orthogonal projection of the structure model for low quartz onto the plane (0001).  $\bigcirc$  position of a nucleus of oxygen;  $\bullet$  position of a nucleus of silicon; — lines joining nearest neighbouring nuclei;  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups are numbered: 1, 2, 3; for point coordinates see 'Introduction' in the text

the lines joining nearest neighbouring unlike nuclei are relatively strong. The complementary assumption, namely, that the cohesive forces in the directions of the lines joining nearest neighbouring like

<sup>5</sup> The results of very interesting experiments performed by BLOSS, BORG and MAXWELL, VON ENGELHARDT and earlier investigators yield histograms with distributions of maxima not unlike the one appearing in the hypothetical curve shown in Fig. 6. Although BLOSS and earlier students were impressed by the fact that the frequency maxima occur in the neighbourhood of locations expected for some rational planes, the evidence for the presumably rational cleavages remains inconclusive, since it is impossible to distinguish by optical means between the  $a$  and  $a^*$  directions.

VON ENGELHARDT (of whose work I became aware only just in time to be able to refer to it before this communication went to press) ably discusses the possible relationship of the observed rupture anisotropy to the distribution of Si—O linkages.

nuclei are relatively weak, would lead to almost identical results<sup>6</sup>. This latter assumption, however, appears to be more readily capable of accounting for observed cleavages in many other crystalline substances<sup>7</sup>.

It is thought that elastic deformation takes places almost entirely through adjustment of the bond angle between two nuclei of silicon

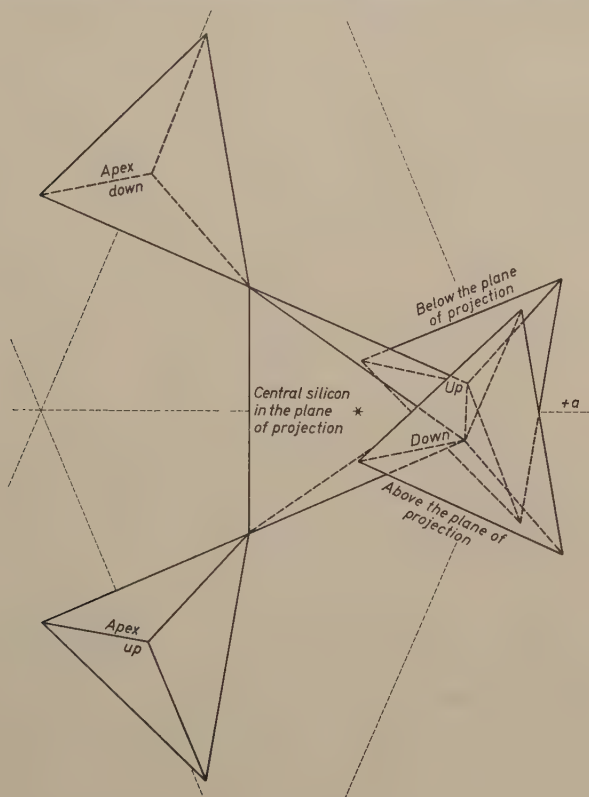


Fig. 5. Schematic orthogonal projection of  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups onto the plane parallel to  $a$  and at  $+46^\circ 04'$  to  $c$

<sup>6</sup> It should be noted that the normals of the planes defined by the positions of three nearest neighbouring nuclei (two of which only are alike), whose direction cosines and "indices" appear in the margins of Chart II and which are stereographically projected in Fig. 2, are very nearly parallel to the directions of lines joining nearest neighbouring *like* nuclei.

<sup>7</sup> For instance, this assumption does account for the difference in cleavage between diamond and sphalerite even though these two minerals are structurally identical. The lines joining nearest like nuclei in sphalerite are normal to the dodecahedron  $\{110\}$ , whereas the lines joining nearest neighbouring nuclei in diamond are normal to the octahedron  $\{111\}$ .

and one of oxygen at the apex, as a result of rotation of  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups about their axes of  $\bar{4}$  symmetry (two sets of which are located on the trace of  $a^*$  while the remaining set coincides with  $a$  as shown in Fig. 1). The distortion of bond angles between two nuclei of oxygen and one of silicon at the apex within  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups is probably negligible under atmospheric conditions. Furthermore, rotation of  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups about their axes of  $\bar{4}$  symmetry would tend to occur in a manner so as to maximize the cohesive force in the direction of the major principal-stress axis.

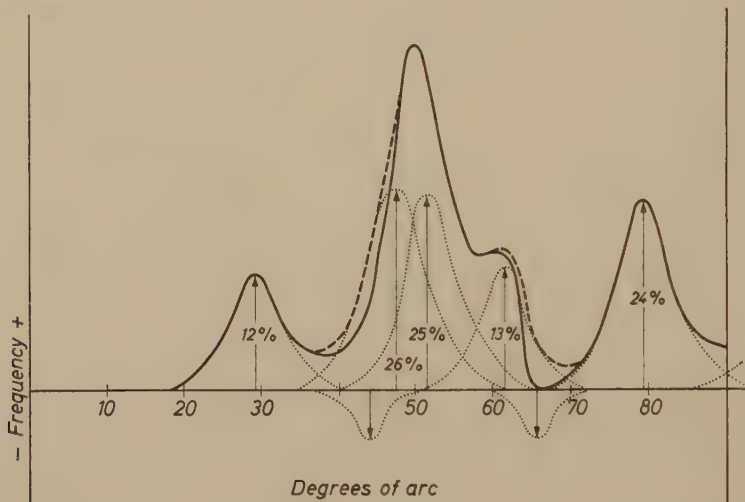


Fig. 6. Schematic hypothetical frequency distribution of approximately planar fractures referred to the optic axis (see Table 1; compare with histograms in BLOSS, BORG and MAXWELL), ..... individual frequency curves (assuming approximate normality, an arbitrary variance and approximate homoscedasticity), ---- composite curve for positive values, — algebraic resultant.

It is of interest that the first derivative of the equation for the surface described by the reciprocals of YOUNG's moduli (CADY, p. 150; SOSMAN, p. 463), appears to vanish for some of the solutions when the directions of the stronger point maxima in Fig. 3 are substituted. On the basis of an inspection of Fig. 5 one might predict this to be related to a minimum. If such a minimum in the bitensor surface should in fact exist, it would be expected to act as an energy barrier during intergranular rotation, and contribute to the development of small-circle girdles as the preferred lattice orientation of quartz in tectonite fabrics for uniaxial stress conditions.



Upon the application of compressive stress in the directions of maximum compressibility the paired of the weaker maxima in Fig.3 would probably tend to re-orient themselves toward the basic circle, so that at the elastic-limit failure in tension would tend to occur parallel to the basal plane. When under natural conditions the rate of strain does not appreciably exceed the rate of healing by pressure solution, the mechanism might give rise to the development of the phenomenon known as deformation lamellae. The width of equivalent positions in the undulose extinction associated with deformation lamellae (as well as the spacing and curvature of deformation lamellae) would appear to be governed by the amount of planar translation in the direction of shear that can be accommodated by rotation of  $\text{SiO}_4^{4-}$  groups and, as a limit, would give rise to effects resembling polygonization parallel to the unique axis (BAILEY).

Plastic flow by the conventional processes of gliding (planar, bend, or torsional) seems incompatible with the structural features of quartz.

### Summary and conclusions

This paper presents an analysis of the structure of low quartz in terms of geometrical parameters which are thought to be closely related to the forces of cohesion in the crystal. The speculative element in this assumption surely does not require extensive justification. The analysis was carried out for its own sake; the agreement of its results with experimental observations, though incidental, suggests that this type of analysis is worthy of consideration as a basis for the interpretation of observed deformation features in quartz. This is the only implied conclusion.

### Acknowledgments

This work was done while a student at the University of Chicago under the liberal, most helpful and encouraging sponsorship of Professor G. W. DEVORE. Most members of the staff of the Department of Geology were consulted on various matters connected with this study. I am indebted to Professor H. RAMBERG for the benefit derived from frequent stimulating discussions on a variety of aspects related to the subject. I am grateful to Mr. W. F. SCHMIDT for much help in technical matters.

I am under obligation to Dr. R. A. YOUNG of the Georgia Institute of Technology for making available his newly computed values for the

coordinate parameters prior to publication. I am indebted to the staff of the Operations Analysis Laboratory at the University of Chicago for the free use of UNIVAC I, technical help and guidance, though they are not responsible for the programming of the computations.

### References

- T. L. ALLEN (1959), Bond energies and the interactions between next-nearest neighbours. *J. Chem. Physics* **31**, 1039–1049.
- S. W. BAILEY, R. A. BELL and C. J. PENG (1959), Plastic deformation of quartz in nature. *Bull. GSA* **69**, 1443–1466.
- F. D. BLOSS (1957), Anisotropy of fracture in quartz. *Am. J. Sci.* **255**, 214–225.
- I. Y. BORG and J. C. MAXWELL (1956), Interpretation of fabrics in experimentally deformed sands. *Am. J. Sci.* **254**, 71–81.
- W. H. BRAGG and R. E. GIBBS (1925), The structure of alpha- and beta-quartz. *Proc. Roy. Soc. London, A* **109**, 405–427.
- W. G. CADY (1946), Piezoelectricity. *International Series in Pure and Applied Physics*.
- J. M. CRISTIE and C. B. RALEIGH (1959), The origin of deformation lamellae in quartz. *Am. J. Sci.* **257**, 385–407.
- R. M. DENNING and M. A. CONRAD (1959), Directional grinding hardness of quartz by peripheral grinding. *Amer. Min.* **44**, 423–428.
- W. VON ENGELHARDT, *Die Anisotropie der Teilbarkeit des Quarzes*. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Physik. Kl.*, **1944**, 43–56.
- P. HARTMAN (1953), Relations between structure and morphology in crystals. *Uitgeverij Excelsior, 'sGravenhage*.
- G. JENKINS (1960), Deformation features in cataclastic quartz. *Geol. Mag.* **97**, 73–81.
- W. B. KAMB (1959), Theory of preferred crystal orientation development by crystallization under stress. *J. Geol.* **67**, 153–170.
- J. PRESTON (1958), Quartz lamellae in some Finnish quartzites. *Bull. de la Commission Geologique de Finlande*, **180**, 65–78.
- R. B. SOSMAN (1927), The properties of silica. *Am. Chem. Soc. Monograph Series*, **37**.
- R. A. YOUNG and B. POST (1959), Electron density and thermal effects in alpha-quartz. Paper presented at the annual meeting of the American Crystallographic Association.

## The crystal structures of two calcium orthophosphates: $\text{CaHPO}_4$ and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

By D. W. JONES\* and (in part) D. W. J. CRICKSHANK

School of Chemistry, The University, Leeds, England

With 3 figures

(Received June 16, 1961)

### Auszug

Die Parameter der Atomlagen in den Kristallen von  $\text{CaHPO}_4$  und  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden verfeinert mittels der Methode der kleinsten Quadrate unter Berücksichtigung anisotroper Wärmeschwingung. Für Monetit  $\text{CaHPO}_4$  ergab sich für den Ungenauigkeitsfaktor zuletzt  $R = 0,148$  aus 790 Interferenzen, woraus für acht verschiedene P—O-Abstände ein mittlerer Fehler von  $0,015 \text{ \AA}$  folgt. Es wurden drei verschiedene kurze O...O-Abstände beobachtet und Wasserstoffbindungen zugeordnet. Es wird angenommen, daß das Wasserstoffatom der einen Phosphatgruppe dem Sauerstoffatom  $\text{O}_1$  zukommt; in der zweiten ist der Wasserstoff wahrscheinlich verteilt auf Lagen bei  $\text{O}_6$  und  $\text{O}_7$ , das über ein Symmetriezentrum in dem geringen Abstand von  $2,436 \pm 0,028 \text{ \AA}$  mit  $\text{O}_7$  verbunden ist. Die Kernresonanz-Spektren sind breiter als früher berichtet wurde; sie geben keinen Anhalt dafür, daß sich die Struktur mit der Temperatur ändert.

Die zweidimensionale Verfeinerung der Parameter von  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , simultan für die drei Koordinatenachsen-Zonen durchgeführt, drückte bei 341 Interferenzen  $R$  auf  $0,164$  herab; dem entspricht ein mittlerer Fehler der P—O-Abstände von rund  $0,026 \text{ \AA}$ . Die Ultrarot-Spektren deuten auf verbreitete Wasserstoffbindung und darauf, daß die Phosphatgruppen weniger symmetrisch sind als im Monetit. Auf Grund von Betrachtungen über P—O-Abstände, Bindungswinkel und O...O-Abstände werden die Wasserstoffatome versuchsweise in der ersten Phosphatgruppe den Sauerstoffatomen  $\text{O}_1$ ,  $\text{O}_3$  und  $\text{O}_4$  und in der zweiten  $\text{O}_6$  und  $\text{O}_7$  zugeordnet.  $\text{O}_1 \cdots \text{O}_{1'}$  ist  $2,67 \pm 0,05 \text{ \AA}$ .

### Abstract

The atomic positions in the crystal structures of anhydrous calcium hydrogen phosphate and monocalcium phosphate monohydrate, described by MACLENNAN and BEEVERS (1955, 1956), have been refined by the method of least

---

\* Present address: Department of Chemical Technology, Institute of Technology, Bradford 7, England.

squares, with allowance for anisotropic thermal vibrations. For monetite,  $\text{CaHPO}_4$ , the final value of the disagreement index was 0.148 over 790 reflections, which led to e.s.d.'s of about 0.015 Å for the eight distinct P—O lengths. Three different close O...O approaches have been found and attributed to hydrogen bonds. The hydrogen atom in the first phosphate group is thought to be attached to oxygen  $\text{O}_1$ ; in the second, the hydrogens are probably distributed between  $\text{O}_7$ , which has a close approach across a symmetry centre to  $\text{O}_7$ , of  $2.436 \pm 0.028$  Å, and  $\text{O}_6$ . Nuclear magnetic-resonance spectra are broader than reported previously and do not require the postulation of a change in the structure with temperature.

For  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , simultaneous refinement of the three sets of two-dimensional data reduced the  $R$  index to 0.164 over 341 reflections, which corresponded to a final e.s.d. of about 0.026 Å in each of the P—O bonds. Infrared spectra suggest that hydrogen bonding is extensive and that the phosphate groups are less symmetrical than in monetite. From consideration of P—O lengths, bond angles, and O...O separations, hydrogen atoms are tentatively assigned to oxygen  $\text{O}_1$  ( $\text{O}_1 \cdots \text{O}_1'$  is  $2.67 \pm 0.05$  Å),  $\text{O}_3$ , and  $\text{O}_4$  in the first phosphate group and to  $\text{O}_6$  and  $\text{O}_7$  in the second phosphate group.

## 1. Introduction

In several recent neutron and x-ray crystallographic analyses of hydrogen phosphates, it has proved possible to distinguish experimentally between keto and hydroxyl oxygen atoms on the basis of the P—O distances. Thus, from neutron diffraction measurements at 77°K on potassium dihydrogen phosphate, BACON and PEASE (1955) found that P—O is  $1.51 \pm 0.02$  Å and P— $\text{O}_\text{H}$  is  $1.58 \pm 0.02$  Å, while FURBERG (1955) distinguished between P—O bonds of 1.52 Å and 1.57 Å from room temperature x-ray measurements on anhydrous phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Further, in a combined x-ray and neutron diffraction study of phosphorous acid,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , LOOPSTRA (1958) obtained lengths of 1.50 Å for P—O and 1.55 Å for P— $\text{O}_\text{H}$ ; these are in fair agreement with the values 1.47 Å and 1.54 Å derived earlier by FURBERG and LANDMARK (1957) from x-ray data.

Some explanation of the sense of these differences has been given in a theory due to CRUICKSHANK (1960), who has suggested that ions of the form  $\text{XO}_4^{n-}$ , where X is P, S, or Si, can form a double  $\pi$ -bonding system of molecular orbitals. For  $\text{PO}_4\text{R}$  ions molecular orbitals formed from the  $3d_{x^2-y^2}$  and  $3d_z$  orbitals of the phosphorus and the  $2p$  orbitals of the oxygen atoms would cause a shortening of the phosphorus bond to a terminal oxygen atom as compared with the bond to an oxygen which is linked to a second atom or group, R. While appreciable differences in length between P—O and P— $\text{O}_\text{R}$  are predicted for cases when R is some group other than hydrogen, the results quoted above



indicate that only about half the effect is found when R is H because of hydrogen bond formation. Even though the differences expected between P—O and P—O<sub>H</sub> bonds within the same phosphate group are small, they should be detectable in careful experimental work.

Monocalcium phosphate monohydrate (MCPM),  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , and anhydrous dicalcium phosphate (the mineral monetite),  $\text{CaHPO}_4$ , which can be described as primary and secondary calcium orthophosphates, respectively, are constituents of superphosphate fertilisers. In addition, monetite is concerned in the calcification of bone, while calcium phosphates of higher Ca/P atomic ratios, especially in the region 1.33 to 2.0, are involved in the micro-crystalline structure of human bone and teeth (NEUMAN and NEUMAN, 1953). The considerable agricultural and biological importance of the calcium phosphates has stimulated x-ray studies covering a range of Ca/P ratios. For example, the crystal structures of stoichiometric hydroxyapatite itself, which has a Ca/P ratio of 1.67 (POSNER, PERLOFF and DIORIO, 1958) and of related defect apatites (POSNER and PERLOFF, 1957), which form one structural group, are found to be quite different from those of brushite,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (BEEVERS, 1958) and of monetite (MACLENNAN and BEEVERS, 1955). However, most crystal-structure analyses carried out on orthophosphates have been insufficiently precise to detect the small variations in P—O distances which would indicate to which oxygens the hydrogen atoms were attached. Thus, from their two-dimensional studies of dicalcium phosphate and MCPM, MACLENNAN and BEEVERS (1955, 1956) quoted P—O lengths with e.s.d.'s as high as 0.04 Å; even these values may represent overestimates of the accuracy of the original x-ray analyses owing to peak overlapping in the projections.

*A fortiori*, x-ray crystallographic confirmation of actual hydrogen positions in metal hydrogen phosphates is lacking, but there is some other evidence for rather short hydrogen bonds. Thus BLINC and HADŽI (1960) have interpreted the O—H vibrational spectrum in  $\text{CaHPO}_4$  in terms of a potential function having two minima separated by a potential barrier low enough to permit proton tunnelling. Monetite must have some oxygen atoms not involved in hydrogen bonds whereas there are sufficient H atoms in MCPM for all the oxygen atoms to be linked in this way. MACLENNAN and BEEVERS (1955, 1956) found inter-phosphate oxygen-oxygen distances of as little as  $2.48 \pm 0.08$  Å in monetite and  $2.50 \pm 0.05$  Å in MCPM but did not feel justified in allocating hydrogen bonds to particular pairs of oxygen atoms. We have therefore carried out further refinements of the crystal structures

of monetite and MCPM by the method of least squares. For MCPM, the existing two-dimensional x-ray intensities have been utilized as an incomplete set of three-dimensional data; for monetite, the late Dr. G. MACLENNAN (1955) kindly made available additional *hkl* data for the three-dimensional refinement.

Recent nuclear magnetic-resonance studies on a single crystal of brushite or dicalcium hydrogen phosphate dihydrate,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , (JONES and SMITH, 1960) revealed some apparent inconsistencies with the x-ray analysis by BEEVERS (1958). Moreover, further examination of this structure, which will be reported separately (JONES and SMITH, 1961), confirmed an earlier report by TERPSTRA (1937) of its lack of a centre of symmetry. Now brushite and MCPM contain essentially similar sheets composed of parallel  $=\text{Ca}=\text{PO}_4=\text{Ca}=\text{}$  chains. These sheets are analogous to those composed of calcium and sulphate ions in gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (ATOJI and RUNDLE, 1958); indeed SMITH, LEHR and BROWN (1955) have been able to generate overgrowths of MCPM on gypsum. The structures of the corrugated sheets are evidently sufficiently stable to admit small foreign ions and may be common to other tetrahedral  $\text{XO}_4^{n-}$  anions (BROWN, SMITH, LEHR, and FRAZER, 1958). However, in our work on the structure of MCPM, it has not been found necessary to postulate noncentrosymmetry of the heavier atom positions, as was required for brushite.

The present refinements of the crystal structures of monetite and MCPM were thus undertaken in an attempt to derive sufficiently accurate values for the P—O bond lengths in the phosphate ions so as to distinguish those oxygen atoms which carry hydrogen atoms. Each of these structures contains two crystallographically independent phosphate groups. Complementary N.M.R. and infrared spectroscopic measurements have been made on powder specimens of monetite and MCPM since both these techniques can give characteristic results for short hydrogen bonds. A further aim was to confirm the nature of the phosphate-calcium chains in single crystals of known chemical composition and a Ca/P atomic ratio of unity or less, so that comparisons may be made with the more basic non-stoichiometric apatites of low Ca/P ratio.

## 2. Structure refinement of anhydrous dicalcium phosphate (monetite)

MACLENNAN and BEEVERS (1955) found that four molecules of  $\text{CaHPO}_4$  crystallize in a triclinic unit cell of dimensions  $a = 6.90 \pm 0.01$ ,  $b = 6.65 \pm 0.01$ ,  $c = 7.00 \pm 0.01$  Å;  $\alpha = 96^\circ 21'$ ,  $\beta = 103^\circ 54'$ ,

$\gamma = 88^\circ 44'$ ; and space group  $P\bar{1}$ . Unlike the corresponding dihydrate,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , there was no evidence that the structure of monetite was only pseudo-centrosymmetric, and so it was refined in space group  $P\bar{1}$ . All computations were carried out on the Leeds University Pegasus computer with programmes devised by Miss D. E. PILLING and one of us (CRUICKSHANK, PILLING, *et al.*, 1961). Atomic scattering factors due to BERGHUIS *et al.* (1955) were used.

In addition to the principal zone x-ray data used by MACLENNAN and BEEVERS (1955), visually estimated values, obtained from photographs taken with  $\text{CuK}\alpha$  radiation, became available (MACLENNAN, 1955) for reflections on eight higher layer lines about the  $c$  axis. Since these reflections were unscaled with respect to layer lines, the  $\sin \theta$  values were tabulated with the aid of a Pegasus programme written by Dr. F. M. LOVELL, and multiplication factors were plotted against  $\sin \theta$  for each layer line. From the mean curves drawn through these scattered points, the appropriate multiplication factor for each of the 491 additional  $hkl$  reflections was read off. Although the overall scale factor continued to be adjusted as the refinement proceeded, no further change was made to the relative scales of the individual layer lines. One set of structure factors was calculated for these reflections alone as a test of their compatibility; the resulting  $R$  index of 0.176 was regarded as satisfactory (MACLENNAN and BEEVERS had obtained 0.285 for reflections of the third  $c$  layer, presumably without rescaling).

The starting point for our three-dimensional refinement by the method of least squares was the set of atomic positions derived by MACLENNAN and BEEVERS. For each atom (apart from the hydrogens which were ignored in the calculated structure factors), coordinates and isotropic temperature parameters were refined, together with an overall scale factor. At first, the principal zones data only were included on the scale chosen by MACLENNAN and BEEVERS (1955), but this scale factor was progressively refined. After two cycles in which the residuals  $R' = \sum_{hkl} w (|F_o| - |F_c|)^2$  were minimized according to a weight,  $w = 1/|F_o|$ , the disagreement index,  $R$ , fell from 0.213 to 0.142 over all the 305 reflections taken.

For subsequent least-squares cycles the additional reflections were included on the same weighting system as for the other reflections. It was considered that the extent of the new experimental data justified increasing the number of parameters in the least-squares minimization process so as to take the anisotropic thermal motion of the heavier

atoms into account. Accordingly, the standard scattering factors for the Ca and P atoms were multiplied by expressions of the form

$$\exp \{-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)\}$$

where the symmetric tensor components,  $U_{ij}$ , are additional parameters in the least-squares refinement process (CRUICKSHANK, 1956). The weighting scheme was modified to  $w = (4.5 + |F_o| + 0.036 |F_o|^2)^{-1}$  which ultimately yielded fairly constant values of  $w |\Delta F|^2$  when averaged in batches according to  $|F_o|$  (0.20 to 0.75 over the range  $4 < |F_o| < 128$ ) and to  $\sin \theta/\lambda$  (0.43 to 1.05 over the range  $0.1 > \sin \theta/\lambda > 0.7$ ). The low-order reflections 002, 082, 120,  $1\bar{2}0$ , and  $12\bar{1}$ , for which  $|F_o|$  greatly exceeded  $|F_c|$ , were excluded from the least-squares calculation on the grounds of extinction, and  $18\bar{3}$  was neglected as the  $|F_o|$  value was presumed to be in error.

Four cycles of refinement reduced the index  $R$  from 0.156 to 0.148 over 790 reflections; the average e.s.d.'s of position fell in this process from 0.006, 0.008, and 0.024 Å to 0.005, 0.006, and 0.017 Å for the calcium, phosphorus, and oxygen atoms, respectively. At this stage, the average coordinate shift was only one-sixth of an e.s.d. and, although the predicted shift for the  $y$  coordinate of  $O_5$  was half its e.s.d., this shift was oscillatory, and it was concluded that the data did not merit further refinement. The final positional parameters obtained and their standard deviations are shown in Table 1. Table 2 gives the final set of observed and calculated structure factors for monetite.

Table 1. *Monetite: final set of triclinic atomic coordinates and their e.s.d.'s in Å, and isotropic thermal parameters in Å<sup>2</sup>*

| Atoms           | $x$    | $y$    | $z$    | $\sigma(x)$ | $\sigma(y)$ | $\sigma(z)$ | $U$       |
|-----------------|--------|--------|--------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| Ca <sub>1</sub> | 2.0292 | 2.8882 | 1.9023 | 0.0039      | 0.0039      | 0.0042      |           |
| Ca <sub>2</sub> | 1.2084 | 5.5586 | 4.6653 | 0.0042      | 0.0037      | 0.0041      |           |
| P <sub>1</sub>  | 1.4347 | 2.5221 | 5.0389 | 0.0046      | 0.0044      | 0.0050      |           |
| P <sub>2</sub>  | 2.0457 | 6.2815 | 1.4673 | 0.0049      | 0.0047      | 0.0050      |           |
| O <sub>1</sub>  | 2.223  | 2.243  | 6.547  | 0.015       | 0.014       | 0.015       | 0.009 ± 3 |
| O <sub>2</sub>  | 2.392  | 3.255  | 4.392  | 0.015       | 0.014       | 0.016       | 0.009 ± 3 |
| O <sub>3</sub>  | 0.936  | 1.216  | 4.175  | 0.015       | 0.014       | 0.015       | 0.007 ± 3 |
| O <sub>4</sub>  | 0.264  | 3.476  | 5.219  | 0.013       | 0.013       | 0.014       | 0.007 ± 3 |
| O <sub>5</sub>  | 2.286  | 5.532  | 0.105  | 0.015       | 0.015       | 0.016       | 0.012 ± 3 |
| O <sub>6</sub>  | 3.172  | 0.694  | 2.127  | 0.015       | 0.014       | 0.016       | 0.010 ± 3 |
| O <sub>7</sub>  | 0.663  | 0.439  | 1.146  | 0.014       | 0.013       | 0.015       | 0.008 ± 3 |
| O <sub>8</sub>  | 1.977  | 5.242  | 2.446  | 0.016       | 0.015       | 0.016       | 0.014 ± 3 |



Table 2. *Monetite*: final set of observed and calculated structure factors

[illegible]

Table 2. (Continued)

| h k l | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> | h k l | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> | h k l | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> | h k l | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> | h k l | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> | h k l | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> |
|-------|----------------|----------------|-------|----------------|----------------|-------|----------------|----------------|-------|----------------|----------------|-------|----------------|----------------|-------|----------------|----------------|
| 3 4 2 | 45             | -29            | 1 6 3 | 36             | 25             | 3 3 5 | 26             | -34            | 5 1 1 | 22             | -19            | 1 8 1 | 33             | 33             | 5 1 3 | 11             | 12             |
| 4 4 2 | 45             | 60             | 3 6 3 | 38             | -31            | 1 3 5 | 47             | -52            | 8 1 1 | 14             | 14             | 2 8 1 | 10             | -11            | 6 1 3 | 10             | -10            |
| 6 4 2 | 27             | -33            | 4 6 3 | 25             | -20            | 3 3 5 | 14             | 14             |       |                |                |       |                |                | 7 1 3 | 13             | -11            |
|       |                |                |       |                |                |       |                |                | 1 2 1 | 42             | 71             | 1 1 2 | 39             | 52             | 8 1 3 | 9              | 13             |
| 1 5 2 | 15             | -10            | 1 7 3 | 10             | -8             | 1 4 5 | 14             | -16            | 2 2 1 | 16             | -13            | 3 1 2 | 12             | 12             | 1 1 3 | 18             | -15            |
| 2 5 2 | 15             | 12             | 2 7 3 | 35             | -32            | 2 4 5 | 29             | -32            | 3 2 1 | 64             | -87            | 4 1 2 | 20             | 23             | 2 1 3 | 30             | 25             |
| 3 5 2 | 25             | 19             |       |                |                | 3 4 5 | 15             | 14             | 4 2 1 | 15             | 13             | 6 1 2 | 25             | -27            | 3 1 3 | 37             | -31            |
| 2 5 2 | 32             | 33             | 1 1 4 | 24             | -21            |       |                |                | 5 2 1 | 34             | 32             | 2 1 2 | 16             | -13            | 5 1 3 | 53             | 53             |
| 3 5 2 | 27             | 18             | 3 1 4 | 27             | 28             | 1 5 5 | 19             | -20            | 6 2 1 | 33             | -32            | 3 1 2 | 31             | 23             | 7 1 3 | 20             | -15            |
| 4 5 2 | 19             | -15            | 4 1 4 | 24             | 23             | 2 5 5 | 46             | 43             | 7 2 1 | 18             | -15            | 6 1 2 | 19             | -5             |       |                |                |
| 5 5 2 | 11             | -12            | 6 1 4 | 30             | -26            | 3 5 5 | 26             | 18             | 2 2 2 | 24             | 24             |       |                |                | 2 2 3 | 46             | 54             |
|       |                |                | 1 1 4 | 31             | -28            |       |                |                | 3 2 1 | 46             | -63            | 1 2 2 | 22             | -27            | 3 2 3 | 51             | 55             |
| 1 6 2 | 38             | -39            | 2 1 4 | 16             | 13             | 1 6 5 | 15             | -13            | 4 2 2 | 29             | -28            | 2 2 2 | 16             | -19            | 4 2 3 | 20             | -17            |
| 3 6 2 | 33             | 34             | 3 1 4 | 24             | 20             |       |                |                | 5 2 1 | 42             | 47             | 3 2 2 | 28             | 27             | 5 2 3 | 38             | -37            |
| 2 6 2 | 27             | -25            | 4 1 4 | 32             | -40            | 2 1 6 | 16             | 14             |       |                |                | 4 2 2 | 16             | 17             | 6 2 3 | 32             | 29             |
| 3 6 2 | 29             | 24             | 6 1 4 | 19             | 17             | 3 1 6 | 18             | 17             | 1 3 1 | 26             | 26             | 6 2 2 | 15             | -16            | 7 2 3 | 22             | 20             |
| 4 6 2 | 15             | 13             | 7 1 4 | 14             | -14            | 4 1 6 | 31             | -31            | 2 3 1 | 11             | 10             | 7 2 2 | 22             | -18            | 1 2 3 | 38             | -38            |
| 5 6 2 | 34             | -39            |       |                |                | 1 1 6 | 13             | -15            | 3 3 1 | 11             | 8              | 1 2 2 | 29             | 38             | 2 2 3 | 35             | -38            |
|       |                |                | 1 2 4 | 37             | 32             | 2 1 6 | 40             | -48            | 4 3 1 | 11             | -8             | 2 2 2 | 49             | 55             | 3 2 3 | 34             | 31             |
| 1 7 2 | 10             | -9             | 3 2 4 | 10             | 13             | 3 1 6 | 22             | 18             | 5 3 1 | 32             | -36            | 3 2 2 | 42             | -40            | 4 2 3 | 33             | 29             |
| 2 7 2 | 26             | -27            | 4 2 4 | 37             | 33             | 4 1 6 | 40             | 46             | 7 3 1 | 29             | 35             |       |                |                | 5 2 3 | 23             | -9             |
| 1 7 2 | 24             | 24             | 5 2 4 | 22             | -16            | 5 1 6 | 20             | -19            | 8 3 1 | 14             | 12             | 1 3 2 | 21             | 24             |       |                |                |
| 3 7 2 | 10             | -13            | 6 2 4 | 19             | -23            | 6 1 6 | 14             | -12            | 1 3 1 | 20             | -18            | 3 3 2 | 26             | -28            | 1 3 3 | 12             | -12            |
| 4 7 2 | 15             | -16            | 7 2 4 | 24             | -22            | 7 1 6 | 10             | 10             | 2 3 1 | 11             | -10            | 5 3 2 | 28             | 27             | 2 3 3 | 42             | 42             |
|       |                |                | 3 2 4 | 41             | 43             |       |                |                | 4 3 1 | 10             | -10            | 7 3 2 | 15             | -18            | 4 3 3 | 20             | -17            |
| 1 1 3 | 7              | 7              | 4 2 4 | 11             | -15            | 4 2 6 | 10             | -13            | 5 3 1 | 10             | -14            | 1 3 2 | 16             | 17             | 7 3 3 | 26             | -36            |
| 2 1 3 | 66             | 51             | 5 2 4 | 35             | -34            | 5 2 6 | 28             | -26            |       |                |                | 2 3 2 | 28             | 30             | 1 3 3 | 24             | 24             |
| 4 1 3 | 43             | -32            |       |                |                | 5 2 6 | 26             | 24             | 1 4 1 | 31             | 29             | 4 3 2 | 11             | -11            | 2 3 3 | 23             | -19            |
| 6 1 3 | 33             | 25             | 1 3 4 | 19             | 20             |       |                |                | 2 4 1 | 51             | 60             | 5 3 2 | 11             | -15            | 3 3 3 | 29             | -28            |
| 7 1 3 | 21             | 17             | 2 3 4 | 22             | -23            | 1 3 6 | 20             | -18            | 3 4 1 | 63             | -69            |       |                |                | 4 3 3 | 31             | 28             |
| 1 1 3 | 25             | -21            | 3 3 4 | 20             | 16             | 2 3 6 | 20             | 16             | 4 4 1 | 41             | -42            | 1 4 2 | 23             | -22            | 5 3 3 | 31             | 27             |
| 2 1 3 | 28             | -24            | 4 3 4 | 10             | 11             | 3 3 6 | 45             | 40             | 5 4 1 | 26             | 21             | 3 4 2 | 16             | -9             | 6 3 3 | 20             | -27            |
| 3 1 3 | 30             | -22            | 5 3 4 | 22             | 34             |       |                |                | 7 4 1 | 14             | -12            | 4 4 2 | 23             | -19            |       |                |                |
| 4 1 3 | 22             | 13             | 1 3 4 | 27             | 18             | 1 4 6 | 29             | -25            | 1 4 1 | 11             | -8             | 5 4 2 | 31             | 29             | 1 4 3 | 46             | -34            |
|       |                |                | 2 3 4 | 11             | 9              | 1 4 6 | 14             | 13             | 2 4 1 | 15             | 13             | 6 4 2 | 22             | 19             | 2 4 3 | 11             | -9             |
| 1 2 3 | 71             | 59             | 3 3 4 | 45             | -45            |       |                |                | 4 4 1 | 28             | 21             | 7 4 2 | 25             | -22            | 3 4 3 | 56             | 61             |
| 2 2 3 | 25             | 17             |       |                |                | 1 5 6 | 18             | 19             | 5 4 1 | 41             | 22             | 1 4 2 | 42             | 49             | 4 4 3 | 23             | 22             |
| 3 2 3 | 76             | -57            | 1 4 4 | 41             | 31             |       |                |                |       |                |                | 2 4 2 | 26             | -24            | 5 4 3 | 20             | -21            |
| 5 2 3 | 21             | 19             | 1 4 4 | 15             | 13             | 1 1 7 | 34             | -35            | 2 5 1 | 22             | -11            | 3 4 2 | 60             | -74            | 1 4 3 | 35             | 31             |
| 6 2 3 | 10             | -12            | 2 4 4 | 29             | 27             | 2 1 7 | 25             | 29             | 3 5 1 | 22             | 10             |       |                |                | 3 4 3 | 14             | 13             |
| 1 2 3 | 72             | -62            |       |                |                | 3 1 7 | 28             | 27             | 4 5 1 | 40             | 35             | 1 5 2 | 15             | 10             | 4 4 3 | 14             | -14            |
| 2 2 3 | 37             | 34             | 1 5 4 | 18             | 15             | 1 1 7 | 18             | 17             | 6 5 1 | 23             | -21            | 2 5 2 | 47             | 44             |       |                |                |
| 3 2 3 | 52             | 51             | 2 5 4 | 21             | -19            | 2 1 7 | 28             | 30             | 2 5 1 | 35             | 35             | 4 5 2 | 37             | -38            | 1 5 3 | 14             | -10            |
| 4 2 3 | 35             | -41            | 3 5 4 | 34             | -24            | 3 1 7 | 30             | -33            | 3 5 1 | 28             | 24             | 5 5 2 | 11             | -10            | 2 5 3 | 23             | -18            |
|       |                |                |       |                |                |       |                |                | 4 5 1 | 26             | -22            | 5 5 2 | 11             | -9             | 4 5 3 | 20             | -20            |
| 1 3 3 | 43             | -41            | 2 6 4 | 24             | 21             | 3 2 7 | 25             | 22             |       |                |                |       |                |                | 6 5 3 | 16             | 23             |
| 2 3 3 | 39             | 32             |       |                |                |       |                |                | 1 6 1 | 46             | -44            | 2 6 2 | 15             | 11             | 1 5 3 | 26             | 21             |
| 3 3 3 | 31             | 36             | 1 1 5 | 23             | 20             | 1 3 7 | 26             | -30            | 2 6 1 | 39             | 30             | 3 6 2 | 19             | 14             | 2 5 3 | 14             | -15            |
| 4 3 3 | 21             | 18             | 2 1 5 | 62             | -64            | 1 3 7 | 41             | 46             | 3 6 1 | 21             | 12             | 4 6 2 | 34             | -29            |       |                |                |
| 5 3 3 | 15             | -9             | 3 1 5 | 10             | -12            | 3 3 7 | 44             | -35            | 4 6 1 | 31             | -24            | 5 6 2 | 29             | -31            | 2 6 3 | 48             | -40            |
| 1 3 3 | 36             | 26             | 4 1 5 | 30             | 27             |       |                |                | 1 6 1 | 28             | 27             | 6 6 2 | 15             | 27             | 4 6 3 | 24             | 18             |
| 2 3 3 | 28             | 18             | 3 1 5 | 10             | 10             | 1 1 8 | 10             | 11             | 2 6 1 | 33             | 26             | 1 6 2 | 23             | -18            | 5 6 3 | 19             | 15             |
| 3 3 3 | 13             | -8             | 4 1 5 | 27             | -27            | 2 1 8 | 29             | 28             | 3 6 1 | 10             | 6              | 2 6 2 | 45             | -45            | 1 6 3 | 10             | 8              |
| 4 3 3 | 29             | -25            | 5 1 5 | 14             | -14            | 3 1 8 | 28             | -23            |       |                |                |       |                |                | 2 6 3 | 20             | -16            |
|       |                |                | 6 1 5 | 30             | 33             | 4 1 8 | 42             | -46            | 1 7 1 | 14             | 12             | 1 7 2 | 29             | -23            | 4 6 3 | 9              | -14            |
| 1 4 3 | 25             | -13            |       |                |                | 5 1 8 | 24             | 24             | 2 7 1 | 25             | -21            | 2 7 2 | 19             | 14             |       |                |                |
| 2 4 3 | 6              | 7              | 1 2 5 | 25             | -25            |       |                |                | 3 7 1 | 21             | -17            | 1 7 2 | 24             | 21             | 2 7 3 | 13             | 9              |
| 3 4 3 | 36             | 26             | 2 2 5 | 10             | -10            | 1 1 1 | 12             | 15             | 4 7 1 | 21             | 18             | 2 7 2 | 19             | 21             | 3 7 3 | 9              | 7              |
| 4 4 3 | 6              | 9              | 3 2 5 | 21             | 25             | 3 1 1 | 24             | 27             | 5 7 1 | 25             | 26             |       |                |                | 2 7 3 | 9              | -9             |
| 5 4 3 | 31             | -24            | 1 2 5 | 36             | 35             | 6 1 1 | 14             | 14             | 1 7 1 | 21             | 12             | 1 8 2 | 15             | -13            |       |                |                |
|       |                |                | 2 2 5 | 10             | -13            | 8 1 1 | 26             | -25            | 3 7 1 | 10             | -10            | 2 8 2 | 11             | -12            | 1 8 3 | 9              | -33            |
| 1 5 3 | 30             | -15            | 3 2 5 | 34             | -23            | 1 1 1 | 18             | -15            | 4 7 1 | 10             | -10            |       |                |                |       |                |                |
| 2 5 3 | 55             | 43             | 5 2 5 | 21             | -17            | 2 1 1 | 16             | 17             |       |                |                | 1 1 3 | 32             | 26             | 1 1 4 | 43             | -52            |
| 3 5 3 | 45             | -32            |       |                |                | 3 1 1 | 20             | -15            | 1 8 1 | 30             | -21            | 3 1 3 | 48             | -49            | 3 1 4 | 20             | 19             |
| 4 5 3 | 38             | -26            | 1 3 5 | 41             | 58             | 4 1 1 | 19             | -15            | 2 8 1 | 14             | -9             | 4 1 3 | 20             | 19             | 1 1 4 | 24             | 16             |

Table 2. (Continued)

| $hkl$             | $F_o$ | $F_c$ | $hkl$             | $F_o$ | $F_c$ | $hkl$             | $F_o$ | $F_c$ | $hkl$             | $F_o$ | $F_c$ | $hkl$             | $F_o$ | $F_c$ | $hkl$             | $F_o$ | $F_c$ |
|-------------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|
| $\bar{2}1\bar{4}$ | 20    | 13    | $\bar{3}3\bar{4}$ | 19    | -16   | $\bar{2}1\bar{5}$ | 18    | -14   | $34\bar{5}$       | 41    | -41   | $\bar{1}3\bar{6}$ | 15    | -9    | $62\bar{7}$       | 24    | 28    |
| $\bar{3}1\bar{4}$ | 33    | -27   | $\bar{4}3\bar{4}$ | 14    | 16    | $\bar{3}1\bar{5}$ | 52    | 44    | $\bar{3}4\bar{5}$ | 30    | -30   | $\bar{2}3\bar{6}$ | 24    | 27    | $\bar{2}2\bar{7}$ | 10    | -11   |
|                   |       |       |                   |       |       | $\bar{4}1\bar{5}$ | 26    | 23    |                   |       |       | $\bar{3}3\bar{6}$ | 10    | 12    |                   |       |       |
| $12\bar{4}$       | 33    | 33    | $24\bar{4}$       | 29    | 29    |                   |       |       | $\bar{1}5\bar{5}$ | 21    | -16   |                   |       |       | $13\bar{7}$       | 10    | -9    |
| $22\bar{4}$       | 35    | -38   | $34\bar{4}$       | 25    | -18   | $12\bar{5}$       | 14    | -17   |                   |       |       | $24\bar{6}$       | 24    | -23   | $23\bar{7}$       | 18    | 17    |
| $32\bar{4}$       | 36    | -38   | $\bar{1}4\bar{4}$ | 45    | -46   | $22\bar{5}$       | 44    | -51   | $\bar{1}6\bar{5}$ | 31    | -26   | $34\bar{6}$       | 24    | 18    | $33\bar{7}$       | 27    | -25   |
| $42\bar{4}$       | 20    | 19    | $\bar{3}4\bar{4}$ | 45    | 39    | $42\bar{5}$       | 37    | 38    |                   |       |       | $\bar{1}4\bar{6}$ | 35    | 52    | $43\bar{7}$       | 21    | -25   |
| $62\bar{4}$       | 22    | 16    |                   |       |       | $52\bar{5}$       | 18    | 15    | $11\bar{6}$       | 48    | 66    | $\bar{2}4\bar{6}$ | 9     | 8     | $53\bar{7}$       | 21    | 17    |
| $72\bar{4}$       | 24    | 22    | $25\bar{4}$       | 22    | -20   | $62\bar{5}$       | 33    | -34   | $21\bar{6}$       | 24    | -27   |                   |       |       | $\bar{1}3\bar{7}$ | 27    | 26    |
| $82\bar{4}$       | 24    | -25   | $35\bar{4}$       | 40    | 37    | $72\bar{5}$       | 19    | -18   | $31\bar{6}$       | 36    | -39   | $35\bar{6}$       | 20    | -12   |                   |       |       |
| $\bar{1}2\bar{4}$ | 21    | -14   | $\bar{1}5\bar{4}$ | 31    | -25   | $\bar{2}2\bar{5}$ | 40    | 41    | $\bar{1}1\bar{6}$ | 38    | -33   | $\bar{1}5\bar{6}$ | 14    | 10    | $24\bar{7}$       | 25    | 23    |
| $\bar{2}2\bar{4}$ | 25    | -24   | $\bar{2}5\bar{4}$ | 30    | -31   | $\bar{3}2\bar{5}$ | 10    | 8     |                   |       |       | $\bar{2}5\bar{6}$ | 27    | 35    | $34\bar{7}$       | 14    | 12    |
|                   |       |       | $\bar{3}5\bar{4}$ | 30    | 27    |                   |       |       | $22\bar{6}$       | 32    | 39    |                   |       |       | $\bar{1}4\bar{7}$ | 18    | -15   |
| $13\bar{4}$       | 40    | -42   |                   |       |       | $23\bar{5}$       | 10    | -12   | $32\bar{6}$       | 10    | 10    | $\bar{2}6\bar{6}$ | 22    | -19   |                   |       |       |
| $23\bar{4}$       | 16    | -8    | $\bar{1}6\bar{4}$ | 14    | 10    | $43\bar{5}$       | 25    | 27    | $42\bar{6}$       | 32    | -32   |                   |       |       | $11\bar{8}$       | 21    | -20   |
| $33\bar{4}$       | 23    | 18    | $\bar{2}6\bar{4}$ | 30    | 28    | $53\bar{5}$       | 14    | 14    | $52\bar{6}$       | 24    | -23   | $11\bar{7}$       | 10    | -11   | $21\bar{8}$       | 29    | 25    |
| $43\bar{4}$       | 11    | -8    |                   |       |       | $63\bar{5}$       | 19    | -15   |                   |       |       | $31\bar{7}$       | 25    | -18   | $31\bar{8}$       | 44    | 33    |
| $53\bar{4}$       | 19    | -19   | $\bar{1}7\bar{4}$ | 22    | -17   | $73\bar{5}$       | 19    | 20    | $13\bar{6}$       | 35    | 38    | $\bar{1}1\bar{7}$ | 34    | 26    |                   |       |       |
| $63\bar{4}$       | 21    | 25    |                   |       |       | $\bar{2}3\bar{5}$ | 18    | 15    | $23\bar{6}$       | 16    | 18    | $\bar{2}1\bar{7}$ | 33    | 42    | $32\bar{8}$       | 14    | 7     |
| $73\bar{4}$       | 14    | 17    | $21\bar{5}$       | 23    | -28   | $\bar{3}3\bar{5}$ | 26    | 20    | $33\bar{6}$       | 32    | -29   |                   |       |       | $42\bar{8}$       | 14    | 19    |
| $\bar{1}3\bar{4}$ | 15    | 10    | $31\bar{5}$       | 23    | 23    | $43\bar{5}$       | 10    | -8    | $53\bar{6}$       | 13    | 14    | $12\bar{7}$       | 18    | 15    |                   |       |       |
| $\bar{2}3\bar{4}$ | 41    | -43   | $\bar{1}1\bar{5}$ | 25    | -20   |                   |       |       | $63\bar{6}$       | 14    | -19   | $32\bar{7}$       | 25    | -20   | $13\bar{8}$       | 27    | -31   |

The refined isotropic thermal parameters,  $U$ , for the eight independent oxygen atoms (Table 1) have large standard errors and do not differ significantly from the mean value of  $0.0096 \text{ \AA}^2$ . This small amplitude is comparable with that in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (BACON and PEASE, 1955) but less than reported by FURBERG (1955) in anhydrous  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . The anisotropic vibration parameters for the heavier atoms are also small (Table 3); for  $\text{Ca}_2$  and  $\text{P}_1$ , the values of  $U_{22}$  predicted by the least squares procedure were slightly negative and have been shown as 0 in the table. Any possible corrections to the atomic positions for the effect of rotational oscillations will be small in comparison with the coordinate e.s.d.'s.

Table 3. *Monetite: final set of anisotropic thermal parameters and their e.s.d.'s in \AA*

| Atoms         | $U_{11}$      | $U_{22}$      | $U_{33}$      | $2U_{12}$      | $2U_{23}$      | $2U_{13}$      |
|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| $\text{Ca}_1$ | $0.004 \pm 2$ | $0.007 \pm 2$ | $0.004 \pm 2$ | $0.001 \pm 3$  | $-0.007 \pm 3$ | $0.001 \pm 3$  |
| $\text{Ca}_2$ | $0.012 \pm 2$ | 0             | $0.004 \pm 2$ | $-0.001 \pm 3$ | $-0.001 \pm 3$ | $0.005 \pm 3$  |
| $\text{P}_1$  | $0.003 \pm 2$ | 0             | $0.001 \pm 2$ | $-0.005 \pm 4$ | $-0.005 \pm 4$ | $0.001 \pm 4$  |
| $\text{P}_2$  | $0.005 \pm 2$ | $0.002 \pm 2$ | $0.001 \pm 2$ | $0.004 \pm 4$  | $-0.006 \pm 4$ | $-0.002 \pm 4$ |

### 3. Structure refinement of monocalcium phosphate monohydrate

MACLENNAN and BEEVERS (1956) determined the crystal structure of MCPM in the triclinic space group  $P\bar{1}$  and obtained an  $R$  index of 0.235 as a result of two-dimensional analyses on the three principal zones. More recently, Dr. W. G. PERDOK (1960) has searched for the

piezoelectric effect with a sensitive Giebe and Scheibe resonance detector. Since he detected no trace of the effect in a sample of carefully purified MCPM crystals (Found: CaO, 22.23; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 56.34. Calc. for H<sub>6</sub>CaO<sub>9</sub>P<sub>2</sub>: CaO, 22.24; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 56.31%) supplied by Dr. WALTER E. BROWN, we have assumed the centrosymmetrical space group  $P\bar{1}$  in

Table 4. MCPM: final set of triclinic atomic coordinates and their e.s.d.'s in Å, and isotropic thermal parameters in Å<sup>2</sup>

| Atoms          | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $\sigma(x)$ | $\sigma(y)$ | $\sigma(z)$ | <i>U</i>  |
|----------------|----------|----------|----------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| Ca             | 4.111    | 1.214    | 4.996    | 0.007       | 0.005       | 0.006       |           |
| P <sub>1</sub> | 4.223    | 1.163    | 1.783    | 0.006       | 0.006       | 0.008       |           |
| P <sub>2</sub> | 1.961    | 4.442    | 3.986    | 0.010       | 0.007       | 0.009       |           |
| O <sub>1</sub> | 3.276    | 0.313    | 2.275    | 0.029       | 0.021       | 0.025       | 0.012 ± 4 |
| O <sub>2</sub> | 5.116    | 0.356    | 1.087    | 0.028       | 0.021       | 0.026       | 0.015 ± 4 |
| O <sub>3</sub> | 5.262    | 2.092    | 3.277    | 0.029       | 0.022       | 0.027       | 0.020 ± 5 |
| O <sub>4</sub> | 3.184    | 2.250    | 0.603    | 0.026       | 0.019       | 0.024       | 0.009 ± 4 |
| O <sub>5</sub> | 2.114    | 2.940    | 3.946    | 0.022       | 0.017       | 0.020       | 0.000 ± 3 |
| O <sub>6</sub> | 0.932    | 4.903    | 4.808    | 0.030       | 0.022       | 0.027       | 0.019 ± 5 |
| O <sub>7</sub> | 3.660    | 4.992    | 4.972    | 0.030       | 0.022       | 0.028       | 0.017 ± 5 |
| O <sub>8</sub> | 1.268    | 4.955    | 2.439    | 0.026       | 0.019       | 0.024       | 0.008 ± 4 |
| O <sub>9</sub> | 0.392    | 3.006    | — 0.005  | 0.028       | 0.020       | 0.025       | 0.013 ± 5 |

Table 5. Final observed and calculated structure factors for dicalcium phosphate monohydrate

hko

| h | k  | 0 | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> | h | k  | 0 | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> | h | k  | 0 | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> | h | k  | 0 | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> |
|---|----|---|----------------|----------------|---|----|---|----------------|----------------|---|----|---|----------------|----------------|---|----|---|----------------|----------------|
| 0 | 2  | 0 | 19             | 19             | 1 | 15 | 0 | 8              | 11             | 2 | 1  | 0 | 7              | — 2            | 3 | 1  | 0 | 21             | 16             |
| 0 | 3  | 0 | 9              | — 2            | 1 | 1  | 0 | 5              | — 3            | 2 | 2  | 0 | 35             | — 25           | 3 | 5  | 0 | 4              | — 2            |
| 0 | 4  | 0 | 38             | — 43           | 1 | 2  | 0 | 85             | — 99           | 2 | 3  | 0 | 27             | 19             | 3 | 6  | 0 | 28             | — 36           |
| 0 | 5  | 0 | 22             | 24             | 1 | 3  | 0 | 46             | — 49           | 2 | 4  | 0 | 47             | 44             | 3 | 7  | 0 | 46             | — 64           |
| 0 | 6  | 0 | 48             | — 55           | 1 | 4  | 0 | 27             | — 25           | 2 | 5  | 0 | 30             | 33             | 3 | 8  | 0 | 21             | — 22           |
| 0 | 7  | 0 | 5              | — 4            | 1 | 5  | 0 | 9              | — 8            | 2 | 6  | 0 | 23             | 29             | 3 | 9  | 0 | 6              | — 5            |
| 0 | 8  | 0 | 24             | 24             | 1 | 6  | 0 | 35             | 31             | 2 | 7  | 0 | 6              | 6              | 3 | 10 | 0 | 12             | — 10           |
| 0 | 9  | 0 | 11             | 12             | 1 | 7  | 0 | 20             | 14             | 2 | 8  | 0 | 9              | — 9            | 3 | 11 | 0 | 30             | 19             |
| 0 | 10 | 0 | 33             | 31             | 1 | 8  | 0 | 28             | 25             | 2 | 9  | 0 | 50             | — 50           | 3 | 12 | 0 | 10             | 7              |
| 0 | 11 | 0 | 34             | 29             | 1 | 9  | 0 | 30             | 24             | 2 | 10 | 0 | 20             | — 14           | 3 | 13 | 0 | 12             | 21             |
| 0 | 12 | 0 | 16             | 12             | 1 | 10 | 0 | 16             | — 15           | 2 | 11 | 0 | 27             | — 19           |   |    |   |                |                |
| 0 | 13 | 0 | 22             | — 16           | 1 | 11 | 0 | 36             | — 29           | 2 | 12 | 0 | 5              | — 3            | 4 | 0  | 0 | 6              | 4              |
| 0 | 14 | 0 | 34             | — 30           | 1 | 12 | 0 | 50             | — 25           | 2 | 13 | 0 | 24             | 17             | 4 | 1  | 0 | 31             | 25             |
| 0 | 15 | 0 | 24             | — 37           | 1 | 13 | 0 | 59             | — 51           | 2 | 14 | 0 | 7              | — 5            | 4 | 2  | 0 | 25             | 19             |
|   |    |   |                |                | 1 | 14 | 0 | 10             | — 9            |   |    |   |                |                | 4 | 3  | 0 | 4              | — 2            |
| 1 | 0  | 0 | 20             | — 17           |   |    |   |                |                | 3 | 0  | 0 | 30             | 26             | 4 | 4  | 0 | 25             | — 25           |
| 1 | 1  | 0 | 20             | 15             | 2 | 0  | 0 | 40             | — 41           | 3 | 1  | 0 | 25             | — 20           | 4 | 5  | 0 | 35             | — 37           |
| 1 | 2  | 0 | 60             | 97             | 2 | 2  | 0 | 58             | — 54           | 3 | 2  | 0 | 35             | — 31           | 4 | 6  | 0 | 50             | — 35           |
| 1 | 3  | 0 | 35             | 35             | 2 | 3  | 0 | 15             | — 11           | 3 | 4  | 0 | 46             | — 46           | 4 | 7  | 0 | 6              | — 8            |
| 1 | 4  | 0 | 40             | 48             | 2 | 4  | 0 | 57             | 71             | 3 | 5  | 0 | 4              | — 5            | 4 | 8  | 0 | 10             | 8              |
| 1 | 5  | 0 | 10             | — 7            | 2 | 5  | 0 | 17             | 20             | 3 | 6  | 0 | 20             | 22             | 4 | 10 | 0 | 42             | 41             |
| 1 | 6  | 0 | 31             | — 50           | 2 | 6  | 0 | 52             | 67             | 3 | 7  | 0 | 56             | 45             | 4 | 11 | 0 | 16             | 15             |
| 1 | 7  | 0 | 12             | 10             | 2 | 7  | 0 | 7              | 8              | 3 | 8  | 0 | 52             | 65             | 4 | 12 | 0 | 15             | 14             |
| 1 | 8  | 0 | 42             | — 41           | 2 | 8  | 0 | 20             | — 18           | 3 | 9  | 0 | 4              | 4              | 4 | 1  | 0 | 31             | 28             |
| 1 | 9  | 0 | 34             | — 31           | 2 | 9  | 0 | 4              | 1              | 3 | 10 | 0 | 5              | 7              | 4 | 2  | 0 | 4              | 2              |
| 1 | 10 | 0 | 6              | 5              | 2 | 10 | 0 | 61             | — 54           | 3 | 12 | 0 | 36             | — 21           | 4 | 3  | 0 | 50             | — 36           |
| 1 | 11 | 0 | 18             | 13             | 2 | 11 | 0 | 24             | — 14           | 3 | 13 | 0 | 15             | — 11           | 4 | 4  | 0 | 19             | — 20           |
| 1 | 12 | 0 | 50             | 42             | 2 | 12 | 0 | 18             | — 15           | 3 | 14 | 0 | 22             | 16             | 4 | 5  | 0 | 32             | — 41           |
| 1 | 13 | 0 | 40             | 28             | 2 | 13 | 0 | 11             | — 8            | 3 | 15 | 0 | 22             | 16             | 4 | 6  | 0 | 59             | 58             |
| 1 | 14 | 0 | 10             | 9              | 2 | 14 | 0 | 52             | 28             | 3 | 16 | 0 | 22             | 19             | 4 | 10 | 0 | 15             | 16             |



Table 5. (Continued)

| h01                 |       |       |                     |       |       |                     |       |       |                     |       |       |
|---------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
| h 0 1               | $F_o$ | $F_c$ | h 0 1               | $F_o$ | $F_c$ | h 0 1               | $F_o$ | $F_c$ | h 0 1               | $F_o$ | $F_c$ |
| 0 0 1               | 25    | -30   | 1 0 $\overline{4}$  | 10    | 9     | 2 0 $\overline{6}$  | 50    | 41    | 4 0 2               | 24    | -30   |
| 0 0 2               | 39    | -49   | 1 0 $\overline{5}$  | 8     | 4     | 2 0 $\overline{7}$  | 8     | -8    | 4 0 $\overline{1}$  | 22    | 20    |
| 0 0 3               | 16    | 15    | 1 0 $\overline{6}$  | 48    | 33    | 2 0 $\overline{8}$  | 14    | -10   | 4 0 $\overline{2}$  | 24    | -13   |
| 0 0 4               | 22    | 14    | 1 0 $\overline{7}$  | 15    | 14    |                     |       |       | 4 0 $\overline{3}$  | 22    | -22   |
| 0 0 5               | 23    | 20    |                     |       |       | 3 0 1               | 7     | 10    | 4 0 $\overline{4}$  | 43    | 39    |
| 0 0 6               | 22    | -22   | 2 0 1               | 13    | 15    | 3 0 3               | 13    | 17    | 4 0 $\overline{5}$  | 18    | -15   |
| 0 0 7               | 11    | -10   | 2 0 2               | 54    | 80    | 3 0 4               | 16    | -16   | 4 0 $\overline{6}$  | 4     | -4    |
|                     |       |       | 2 0 3               | 33    | -42   | 3 0 5               | 5     | 6     | 4 0 $\overline{7}$  | 24    | -16   |
| 1 0 1               | 29    | 31    | 2 0 4               | 26    | -24   | 3 0 $\overline{1}$  | 47    | -48   |                     |       |       |
| 1 0 2               | 3     | -9    | 2 0 5               | 12    | 7     | 3 0 $\overline{3}$  | 16    | -17   | 5 0 2               | 11    | 14    |
| 1 0 4               | 51    | 38    | 2 0 $\overline{1}$  | 35    | 16    | 3 0 $\overline{4}$  | 17    | 15    | 5 0 $\overline{1}$  | 4     | -4    |
| 1 0 5               | 15    | -14   | 2 0 $\overline{2}$  | 22    | 20    | 3 0 $\overline{5}$  | 36    | 36    | 5 0 $\overline{2}$  | 4     | -9    |
| 1 0 $\overline{1}$  | 10    | -1    | 2 0 $\overline{3}$  | 59    | 48    | 3 0 $\overline{6}$  | 48    | -42   | 5 0 $\overline{3}$  | 27    | 26    |
| 1 0 $\overline{2}$  | 46    | 45    | 2 0 $\overline{4}$  | 16    | -15   | 3 0 $\overline{7}$  | 4     | 0     | 5 0 $\overline{4}$  | 43    | -40   |
| 1 0 $\overline{3}$  | 42    | -43   | 2 0 $\overline{5}$  | 35    | -34   | 3 0 $\overline{8}$  | 44    | 17    | 5 0 $\overline{5}$  | 24    | 29    |
| 0k1                 |       |       |                     |       |       |                     |       |       |                     |       |       |
| 0 k 1               | $F_o$ | $F_c$ | 0 k 1               | $F_o$ | $F_c$ | 0 k 1               | $F_o$ | $F_c$ | 0 k 1               | $F_o$ | $F_c$ |
| 0 1 1               | 31    | 44    | 0 3 2               | 21    | 20    | 0 5 3               | 3     | -3    | 0 11 4              | 7     | 3     |
| 0 2 1               | 33    | -44   | 0 4 2               | 41    | 52    | 0 7 3               | 13    | -11   | 0 $\overline{1}$ 4  | 48    | 45    |
| 0 3 1               | 8     | 7     | 0 5 2               | 40    | 43    | 0 8 3               | 9     | 6     | 0 $\overline{2}$ 4  | 27    | 21    |
| 0 4 1               | 4     | 8     | 0 6 2               | 15    | 12    | 0 9 3               | 22    | 21    | 0 $\overline{3}$ 4  | 10    | -11   |
| 0 5 1               | 29    | -29   | 0 7 2               | 3     | -3    | 0 10 3              | 27    | -23   | 0 $\overline{4}$ 4  | 17    | -16   |
| 0 6 1               | 14    | -9    | 0 8 2               | 8     | -7    | 0 12 3              | 9     | -6    | 0 $\overline{5}$ 4  | 33    | -43   |
| 0 7 1               | 32    | -35   | 0 9 2               | 52    | -52   | 0 13 3              | 4     | -4    | 0 $\overline{6}$ 4  | 30    | -32   |
| 0 8 1               | 21    | -18   | 0 10 2              | 17    | -18   | 0 $\overline{1}$ 3  | 14    | -12   | 0 $\overline{7}$ 4  | 13    | -12   |
| 0 9 1               | 12    | 10    | 0 11 2              | 12    | -13   | 0 $\overline{2}$ 3  | 4     | 4     | 0 $\overline{8}$ 4  | 22    | -24   |
| 0 10 1              | 4     | -5    | 0 12 2              | 3     | -3    | 0 $\overline{3}$ 3  | 41    | 41    | 0 $\overline{9}$ 4  | 19    | 14    |
| 0 12 1              | 8     | 0     | 0 13 2              | 28    | 26    | 0 $\overline{4}$ 3  | 16    | -17   | 0 $\overline{10}$ 4 | 22    | 19    |
| 0 13 1              | 16    | -13   | 0 14 2              | 4     | 8     | 0 $\overline{5}$ 3  | 16    | 14    | 0 $\overline{11}$ 4 | 21    | 17    |
| 0 $\overline{1}$ 1  | 8     | -7    | 0 $\overline{2}$ 2  | 60    | -72   | 0 $\overline{6}$ 3  | 30    | -30   | 0 $\overline{12}$ 4 | 25    | 36    |
| 0 $\overline{2}$ 1  | 30    | 28    | 0 $\overline{3}$ 2  | 35    | -31   | 0 $\overline{7}$ 3  | 29    | 29    | 0 $\overline{13}$ 4 | 2     | -1    |
| 0 $\overline{3}$ 1  | 25    | -29   | 0 $\overline{4}$ 2  | 36    | 39    | 0 $\overline{8}$ 3  | 31    | -31   |                     |       |       |
| 0 $\overline{4}$ 1  | 33    | 39    | 0 $\overline{5}$ 2  | 19    | 19    | 0 $\overline{10}$ 3 | 19    | 16    | 0 1 5               | 10    | -8    |
| 0 $\overline{5}$ 1  | 6     | -6    | 0 $\overline{6}$ 2  | 47    | 72    | 0 $\overline{12}$ 3 | 11    | 8     | 0 2 5               | 4     | 3     |
| 0 $\overline{6}$ 1  | 14    | 9     | 0 $\overline{7}$ 2  | 4     | -1    | 0 $\overline{13}$ 3 | 19    | 19    | 0 3 5               | 30    | 30    |
| 0 $\overline{7}$ 1  | 40    | 43    | 0 $\overline{8}$ 2  | 10    | -8    | 0 $\overline{14}$ 3 | 18    | -16   | 0 4 5               | 5     | -4    |
| 0 $\overline{8}$ 1  | 3     | -1    | 0 $\overline{10}$ 2 | 52    | -59   |                     |       |       | 0 5 5               | 18    | 15    |
| 0 $\overline{9}$ 1  | 10    | 9     | 0 $\overline{11}$ 2 | 8     | -5    | 0 1 4               | 3     | 3     | 0 6 5               | 17    | -17   |
| 0 $\overline{10}$ 1 | 11    | 9     | 0 $\overline{12}$ 2 | 14    | -11   | 0 2 4               | 17    | -12   | 0 8 5               | 30    | 31    |
| 0 $\overline{11}$ 1 | 11    | -4    | 0 $\overline{13}$ 2 | 3     | -2    | 0 3 4               | 33    | -42   | 0 10 5              | 2     | 15    |
| 0 $\overline{12}$ 1 | 10    | 6     | 0 $\overline{14}$ 2 | 26    | 22    | 0 4 4               | 19    | -25   | 0 $\overline{1}$ 5  | 20    | -16   |
| 0 $\overline{13}$ 1 | 7     | -4    | 0 $\overline{15}$ 2 | 2     | 5     | 0 5 4               | 29    | -36   | 0 $\overline{2}$ 5  | 4     | -3    |
| 0 $\overline{14}$ 1 | 9     | -5    |                     |       |       | 0 6 4               | 19    | -20   | 0 $\overline{3}$ 5  | 8     | -8    |
| 0 $\overline{15}$ 1 | 15    | 21    | 0 1 3               | 16    | -22   | 0 7 4               | 21    | 22    | 0 $\overline{4}$ 5  | 19    | -13   |
|                     |       |       | 0 2 3               | 14    | -12   | 0 8 4               | 13    | 12    | 0 $\overline{5}$ 5  | 6     | -4    |
| 0 1 2               | 35    | -46   | 0 3 3               | 6     | -5    | 0 9 4               | 33    | 33    | 0 $\overline{6}$ 5  | 13    | 14    |
| 0 2 2               | 37    | -40   | 0 4 3               | 20    | 21    | 0 10 4              | 30    | 29    | 0 $\overline{7}$ 5  | 9     | 6     |
|                     |       |       |                     |       |       |                     |       |       | 0 $\overline{8}$ 5  | 3     | 5     |

our refinement. The unit-cell dimensions adopted were the mean of those reported by MACLENNAN and BEEVERS (1956) and by BROWN *et al.* (1958), viz.  $a = 5.64$ ,  $b = 11.90$ ,  $c = 6.48$  Å;  $\alpha = 98^\circ 24'$ ,  $\beta = 118^\circ 15'$ ,  $\gamma = 83^\circ 16'$ .

Anisotropic temperature parameters were used for the calcium and phosphorus atoms so that the ratio of the number of independent observations to unknown parameters was 5.2 as compared with 11.4 in the three-dimensional refinement of monetite. After preliminary

cycles with the residuals weighted as  $1/F_o$ , the weighting routine finally adopted was  $w = \left\{ 8 |F_{\min}| + |F_o| + \left( \frac{5.6 |F_o|}{|F_{\max}|} \right)^2 \right\}^{-1}$ ; this gave approximately constant averages for  $w\Delta^2$  with the reflections arranged in groups of increasing  $|F_o|$  or increasing  $\sin \theta/\lambda$ . Six further rounds of structure-factor calculations and least-squares minimizations reduced the  $R$  index from 0.207 to 0.164, summed over 341 non-zero reflections, by which time the mean coordinate shift was  $0.25 \sigma$  and the maximum shift  $0.70 \sigma$ . The mean shift from the initial coordinates was  $0.042 \text{ \AA}$  for the oxygen atoms and  $0.012 \text{ \AA}$  for the phosphorus and calcium atoms. Eleven reflections, 011, 012, 041,  $0\bar{0}2$ ,  $0105$ , 102, 120,  $1\bar{2}0$ , 202,  $3\bar{7}0$ , and 610, were excluded from the minimization on the grounds of suspected secondary extinction.

Table 4 shows the final atomic positional coordinates and their e.s.d.'s and Table 5 gives the last set of observed and calculated structure factors. The final isotropic vibration parameters,  $U$ , for the oxygen atoms (Table 4) have an average of  $0.012 \text{ \AA}^2$  and are spread more widely than in monetite (Table 1). While the figures given suggest that  $O_3$  and  $O_6$  ( $\Delta/\sigma = 3.0$ ) and probably  $O_7$  ( $\Delta/\sigma = 2.8$ ) have more thermal motion than  $O_5$ , it is likely that the e.s.d.'s have been underestimated owing to non-negligible off-diagonal terms which will arise with data from principal zones only. For the heavier atoms, the anisotropic temperature coefficients shown in Table 6 are also small. As with monetite, values of diagonal terms which have been predicted slightly negative have been entered as 0. It should be remembered that the x-ray intensities were not corrected for absorption errors so that absorption anisotropy could affect the apparent thermal factors.

Table 6. *MCPM: final set of anisotropic thermal parameters and their e.s.d.'s in  $\text{\AA}^2$*

| Atoms | $U_{11}$      | $U_{22}$      | $U_{33}$      | $2U_{12}$      | $2U_{23}$      | $2U_{13}$      |
|-------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| Ca    | $0.010 \pm 3$ | $0 \pm 2$     | $0.000 \pm 2$ | $-0.005 \pm 5$ | $-0.005 \pm 4$ | $0.010 \pm 5$  |
| $P_1$ | $0 \pm 3$     | $0.003 \pm 2$ | $0.001 \pm 3$ | $0.001 \pm 6$  | $-0.009 \pm 6$ | $-0.002 \pm 7$ |
| $P_2$ | $0.015 \pm 4$ | $0 \pm 2$     | $0.008 \pm 3$ | $-0.004 \pm 7$ | $0.006 \pm 5$  | $0.019 \pm 8$  |

#### 4. Infrared and nuclear magnetic-resonance spectra

##### N.M.R. measurements

Proton magnetic-resonance spectra from a powdered monetite sample (approx. 0.75 in. long and 0.40 in. diameter) were recorded at room temperature and liquid-nitrogen temperature with an apparatus based on the ANDERSON twin-T bridge circuit (SMITH, 1955). The

field of about 3,800 gauss from a Newport 4'' electromagnet was swept at about 3 gauss  $\text{min}^{-1}$ , by variation of the current through a coil on one pole, and modulated at 25 cps with an amplitude of 1 gauss by means of a coil on the other pole. To minimize saturation effects, the r.f. level to the bridge was restricted to 50 mV, corresponding to an estimated  $H_1$  field of 1 milligauss. After a correction for the distortion introduced by the 8- or 16-second integrating time-constant (EMSLEY, 1960) had been made, the derivative curve was integrated numerically and the second moment of the absorption curve computed (JONES and SMITH, 1960). The modulation correction has been applied to the second moment data in Table 7.

Table 7. *Nuclear magnetic-resonance spectra of powdered monetite at various temperatures*

| Authors         | Line widths, $\Delta H_{\text{m.sl.}}$ in gauss |       |       |               | Second moments, in gauss <sup>2</sup> |       |       |               |
|-----------------|---|-------|-------|---------------|---------------------------------------|-------|-------|---------------|
|                 | 77°K  | 103°K | 293°K | 300°K         | 77°K                                  | 103°K | 293°K | 300°K         |
| BLINC and HADŽI | —   | 3.3   | 2.9   | —             | —                                     | 1.8   | 1.7   | —             |
| present work    | $4.8 \pm 0.9$                                   | —     | —     | $5.1 \pm 1.0$ | $3.5 \pm 1.0$                         | —     | —     | $2.7 \pm 0.8$ |

According to our measurements, neither the line width,  $\Delta H_{\text{m.sl.}}$ , nor the second moment,  $\langle \Delta H^2 \rangle$ , alters significantly when a sample of monetite at room temperature is cooled to liquid-nitrogen temperature. The fact that our results provide no evidence for a distinct nuclear resonance transition in this region indicates that either the motion of the hydrogen nuclei is restricted to a frequency below about 10 kc/s or that the change in correlation frequency for such a motion of the H—H vectors is small over the temperature range studied. The differences between the magnitudes of  $\Delta H_{\text{m.sl.}}$  and  $\langle \Delta H^2 \rangle$  presented here and those obtained by BLINC and HADŽI (Table 7) are surprising unless some saturation of the wings occurred in their measurements; a width of 5 gauss is well above the resolution limit of our equipment. Even so, the line shapes, as represented by the criterion  $\frac{1}{2} \Delta H_{\text{m.sl.}} / (\text{r.m.s. moment})$ , are similar at low temperatures for the two sets of data; the observed values of about 1.2<sub>5</sub> may be compared with 1.0 for a Gaussian curve. At room temperature, the present measurements (1.5) imply a less Gaussian shape than the BLINC and HADŽI data (1.1).

It is of interest to compare the case of the hydrated salt, brushite,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , in which JONES and SMITH (1960) found an apparent width of 2.6 gauss and a second moment of  $1.0 \text{ gauss}^2$  for the central peak in the N.M.R. single crystal spectra. When the masking effect of the hydrogen pairs in the water molecules had been eliminated graphically, the resulting central peak attributed to the anionic hydrogen was found to have a second moment of about  $3.0 \text{ gauss}^2$  (depending on the orientation), which is of about the same magnitude as we have observed in monetite. A satisfactory explanation of the N.M.R. data for brushite was effected on this basis. Thus, from the N.M.R. data, it does not appear essential to invoke a dynamic hydrogen distribution in order to explain the proton resonance spectra of either anhydrous or hydrated dicalcium phosphate.

### Infrared spectroscopic measurements

The infrared spectra of powdered monetite and MCPM, shown in Fig. 1, were recorded at room temperature from KCl disks. An NaCl prism was used on a Grubb Parsons S 4 double-beam spectrometer operating at a speed of 1 to 2  $\text{min}/\mu$ . The spectra from monetite and MCPM will now be considered in turn; in each case the higher frequency peaks will be discussed first.

For monetite, the spectrum ( $\alpha$ ) is generally similar to that shown by BLINC and HADŽI (1960) but there are some differences of detail. In the O—H stretching region, we record (in addition to a shoulder at  $3012 \text{ cm}^{-1}$ ) peaks at  $2784$  and  $2403 \text{ cm}^{-1}$  (broad) corresponding to the  $2870$  and  $2360 \text{ cm}^{-1}$  specified by BLINC and HADŽI. On the other hand, CORBRIDGE and LOWE (1954a) report only one weak band at about  $2800 \text{ cm}^{-1}$ , and make no mention of the broad lower frequency band which commonly occurs in acidic phosphates (BELLAMY, 1958). If the possibility of assigning the  $2403 \text{ cm}^{-1}$  band to a direct P—H linkage is excluded, there would appear to be at least two plausible explanations of the observation of two bands in the PO—H stretching region of monetite. They may arise either from the crystallographic difference between the two P—OH bonds in the asymmetric unit or because the O—H vibration is split by a tunnelling effect as in some other hydrogen phosphates (BLINC and HADŽI, 1958), or possibly both effects occur. The present x-ray refinement indicates the presence in the structure of three different kinds of hydrogen bonds, one of which is short enough to be symmetrical.



All three spectra reported for monetite show one broad band at about  $1636\text{ cm}^{-1}$ . At lower frequencies, the pair of bands at  $1400$  and  $1344\text{ cm}^{-1}$  is better resolved than in the hydrated salt (b) and is presumed to arise from P—OH deformation (CORBRIDGE and LOWE, 1954b). LECOMTE *et al.* (1959) attribute bands at  $1390$  and  $1335\text{ cm}^{-1}$  in the  $\alpha$  form of  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  to coupling between nearby OH groups. At least three of the  $9$  to  $10\text{ }\mu$  P—O stretching maxima in monetite occur at almost exactly the same frequencies as in brushite, despite the

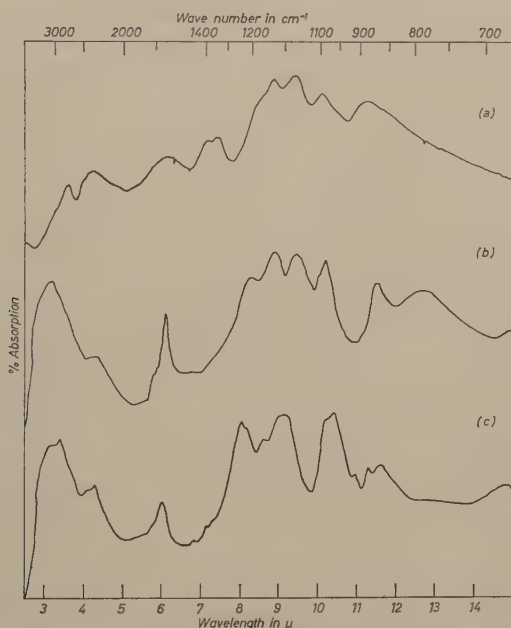


Fig.1. Infrared absorption spectra of powdered phosphates: (a) monetite,  $\text{CaHPO}_4$ ; (b) brushite,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (c) MCPM,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

differences in crystal structure. In neither monetite nor brushite is there a peak near  $1250\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the P=O band. Thus the infrared data suggest a close similarity between the phosphate groups in  $\text{CaHPO}_4$  and  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and would be consistent with the existence of two or perhaps three kinds of hydrogen bond in monetite.

According to our spectrum of monocalcium phosphate monohydrate (c), there are three or possibly four maxima in the O—H stretching region: a shoulder at  $3448$  and peaks at  $3164$  and  $2915\text{ cm}^{-1}$ , with a very faint shoulder at  $2667\text{ cm}^{-1}$ . If the first three of these are

interpreted according to the frequency/O...O separation relationships due to LORD and MERRIFIELD (1953) and to NAKAMOTO *et al.* (1955), one might expect them to correspond to hydrogen bonds of lengths 2.86, 2.77, and 2.71 Å, respectively. The highest frequency in the range 650 to 5,000 cm<sup>-1</sup> reported by CORBRIDGE and LOWE (1954a) was 3425 cm<sup>-1</sup>. From the x-ray analysis of MCPM and the subsequent discussion, it will appear that there is evidence for at least seven distinct hydrogen bonds of lengths from 2.87 to 2.48 Å; OH bands from the shorter bonds may be too broad to detect.

Absorption maxima overlooked by MILLER and WILKINS (1952) were observed at 2433 and 2320 cm<sup>-1</sup>, which occur in the P—H stretching region. The very weak peaks at 1460 and 1406 cm<sup>-1</sup> may arise from coupling between OH deformation frequencies on the same phosphate tetrahedron. Between 1250 and 950 cm<sup>-1</sup>, seven strong bands have been detected, a more complicated system than in either brushite or monetite. Thus, while there is a single peak at 994 cm<sup>-1</sup> in monetite, brushite has a faint additional shoulder, and MCPM shows double maxima at 980 and 961 cm<sup>-1</sup>. The absence of maxima above 1250 cm<sup>-1</sup> suggests that the oxygens in most of the P—O bonds in MCPM are hydrogen bonded. In the 11 μ region, there are clearly resolved peaks at 913, 889, and 862 cm<sup>-1</sup> compared with only one in brushite and monetite. It seems likely from this that the phosphate groups in MCPM depart further from tetrahedral symmetry than those in monetite and brushite; this inference is confirmed by the refined bond angles shown in Tables 8 and 11.

For MCPM, the infrared data may be summarized as indicating slightly distorted phosphate tetrahedra strongly linked by hydrogen bonds, of which about four different kinds can be detected.

## 5. Discussion

### Monetite

It will be seen from Table 8 that the refined P<sub>1</sub>—O bond lengths (ii) show a reduced spread of 0.065 Å about a mean of 1.53 Å as compared with a spread of 0.09 Å about a mean of 1.55 Å in the initial data (i). The observed spread is similar to those in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> quoted earlier. During the refinement, the sequence of lengths among the four P<sub>1</sub>—O bonds has changed so that P<sub>1</sub>—O<sub>1</sub> at 1.576 Å is probably significantly longer ( $\Delta/\sigma$  ranges from 2.4 to 3.0) than the other three P<sub>1</sub>—O bonds of about 1.52 Å. Since the only close inter-oxygen

Table 8. *Monetite: intramolecular dimensions*Set (i):  $R = 0.213$  over 305 reflections; set (ii):  $R = 0.148$  over 790 reflections

| Bond lengths and their e.s.d.'s in Å |                 |                   | Inter-bond angles in degrees<br>(final e.s.d. = $1.5^\circ$ ) |       |       |
|--------------------------------------|-----------------|-------------------|---|-------|-------|
|                                      | (i)             | (ii)              |   | (i)   | (ii)  |
| $\text{P}_1\text{—O}_1$              | $1.53 \pm 0.04$ | $1.576 \pm 0.015$ | $\text{O}_1\text{—P}_1\text{—O}_2$                            | 116.5 | 109.3 |
| $\text{P}_1\text{—O}_2$              | 1.58            | $1.520 \pm 0.015$ | $\text{O}_1\text{—P}_1\text{—O}_3$                            | 113.5 | 110.1 |
| $\text{P}_1\text{—O}_3$              | 1.49            | $1.511 \pm 0.015$ | $\text{O}_1\text{—P}_1\text{—O}_4$                            | 105.5 | 105.8 |
| $\text{P}_1\text{—O}_4$              | 1.56            | $1.526 \pm 0.014$ | $\text{O}_2\text{—P}_1\text{—O}_3$                            | 108.5 | 110.8 |
|                                      |                 |                   | $\text{O}_2\text{—P}_1\text{—O}_4$                            | 103.5 | 107.6 |
|                                      |                 |                   | $\text{O}_3\text{—P}_1\text{—O}_4$                            | 116.0 | 113.1 |
| $\text{P}_2\text{—O}_5$              | 1.52            | $1.555 \pm 0.016$ | $\text{O}_5\text{—P}_2\text{—O}_6$                            | 111.0 | 112.0 |
| $\text{P}_2\text{—O}_6$              | 1.56            | $1.541 \pm 0.016$ | $\text{O}_5\text{—P}_2\text{—O}_7$                            | 109.0 | 109.5 |
| $\text{P}_2\text{—O}_7$              | 1.55            | $1.569 \pm 0.015$ | $\text{O}_5\text{—P}_2\text{—O}_8$                            | 107.0 | 108.1 |
| $\text{P}_2\text{—O}_8$              | 1.54            | $1.517 \pm 0.016$ | $\text{O}_6\text{—P}_2\text{—O}_7$                            | 100.0 | 105.3 |
|                                      |                 |                   | $\text{O}_6\text{—P}_2\text{—O}_8$                            | 108.5 | 111.5 |
|                                      |                 |                   | $\text{O}_7\text{—P}_2\text{—O}_8$                            | 112.0 | 110.5 |

Table 9. *Monetite: shortest intermolecular  $\text{O}\cdots\text{O}$  distances, calculated from initial and final parameters, together with their e.s.d.'s (in Å)*

|                               | (i)               | (ii)            |
|-------------------------------|-------------------|-----------------|
| $\text{O}_7\cdots\text{O}_7'$ | $2.48 \pm 0.08$   | $2.44 \pm 0.03$ |
| $\text{O}_1\cdots\text{O}_5$  | $2.60 \pm 0.05_5$ | $2.58 \pm 0.02$ |
| $\text{O}_8\cdots\text{O}_8'$ | 2.62              | $2.66 \pm 0.02$ |
| $\text{O}_4\cdots\text{O}_7$  | 2.71              | $2.92 \pm 0.02$ |
| $\text{O}_2\cdots\text{O}_6$  |                   | $2.98 \pm 0.02$ |
| $\text{O}_4\cdots\text{O}_8$  |                   | $2.99 \pm 0.02$ |
| $\text{O}_5\cdots\text{O}_6'$ |                   | $3.00 \pm 0.02$ |

approach involving  $\text{O}_1$  is that to  $\text{O}_5$  of 2.58 Å (Table 9), hydrogen  $\text{H}_1$  may be presumed to be directly linked to  $\text{O}_1$  and to be engaged in a hydrogen bond to  $\text{O}_5$  of the  $\text{P}_2$  phosphate group in the same (001) layer (Fig. 2).

In the  $\text{P}_2$  tetrahedron, the  $\text{P}_2\text{—O}$  lengths have a still smaller spread about their average of  $1.54_5$  Å, and from these lengths and their e.s.d.'s one could conclude only that  $\text{H}_2$  is unlikely to reside on  $\text{O}_8$ . The approach between  $\text{O}_7$  oxygens of neighbouring  $\text{P}_2$  phosphate groups is so very close at  $2.436 \pm 0.028$  Å that it must contain a hydrogen bond. In fact,  $\text{O}_7\cdots\text{O}_7'$  may be significantly shorter ( $\Delta/\sigma = 1.8$ ) than the  $\text{OH}\cdots\text{O}$  distance of  $2.487 \pm 0.005$  Å found by BACON and PEASE (1955) in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  at room temperature. Since  $\text{O}_7\cdots\text{O}_7'$  lies across a centre of

symmetry in the space group  $P\bar{1}$ , it was rejected by MACLENNAN and BEEVERS (1955) as a possible hydrogen bond; however, it can certainly be used to account for one half of the  $H_2$  atoms. It is not suggested that such a hydrogen bond need be symmetrical. The next shortest distance involving  $O_7$  is that to  $O_4$ , which at 2.92 Å is now 0.21 Å larger than its original estimate of 2.71 Å and so need no longer be regarded as a hydrogen bond; this is the only short intra-phosphate separation which has changed significantly from those given by MACLENNAN and

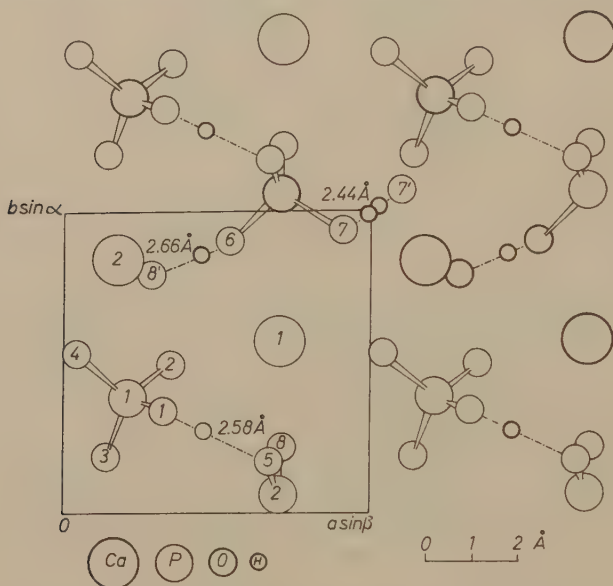


Fig. 2. Monetite: projection of one layer of the crystal structure on to the plane perpendicular to  $[001]$ ; the other layer (of which only  $O_7'$  and  $O_8'$  are shown) is related to this by a centre of symmetry. The smallest circles represent probable hydrogen sites; close  $O\cdots O$  approaches are represented — · — · —

BEEVERS (1955). The  $O_8\cdots O_8'$  intermolecular separation at 2.65 Å is very significantly smaller than the group of  $O\cdots O$  distances in the range 2.9 to 3.2 Å and would be expected to contain some of the  $H_2$  hydrogens. The fact that  $O_8\cdots O_8'$  is larger than the maximum hydrogen-bond length of 2.60 Å between oxygens of different phosphate groups found in other phosphate structures is consistent with  $O_8$  in monetite carrying only half a hydrogen atom on average. Since  $H_2$  is unlikely to be attached to  $O_8$ , as mentioned above, the most plausible assignment of the hydrogen atoms on the  $P_2$  phosphate group would



appear to be a distribution between  $\text{O}_6$  and  $\text{O}_7$ . A hydrogen bond between  $\text{O}_6$  and  $\text{O}_8'$ , like that between  $\text{O}_7$  and  $\text{O}_7'$ , will link successive layers in the crystal structure; in Fig. 2, the  $\text{O}_8'$  and  $\text{O}_7'$  atoms lie in a layer below that containing the other atoms shown.

It remains to explain why the bond from  $\text{P}_2$  to oxygen  $\text{O}_5$ , which does not itself carry a hydrogen atom, should be as long as  $\text{P}_2\text{—O}_6$  and  $\text{P}_2\text{—O}_7$ . First,  $\text{O}_5$  is an acceptor atom for the  $\text{O}_1\text{—H}_1\cdots\text{O}_5$  hydrogen bond. NORDMAN (1960) has found in perchloric acid monohydrate,  $\text{ClO}_4\text{—H}_3\text{O}^+$ , at low temperatures that the three  $\text{Cl—O}$  bonds involved in accepting hydrogen bonds from the  $\text{H}_3\text{O}$  are about 0.02 Å longer than the one that is not. In monetite, the corresponding effect on  $\text{O}_8$  would be smaller than that on  $\text{O}_5$ , because of less frequent occupation by hydrogen atoms of  $\text{O}_6$  than  $\text{O}_1$ . It is also possible that  $\text{H}_2$  is sometimes on  $\text{O}_5$  and participates in  $\text{O}_5\text{—H}_2\cdots\text{O}_1$  hydrogen bonding, on which occasions all the hydrogens would be attached to the  $\text{P}_2$  phosphate group, which has rather longer  $\text{P—O}$  bonds than the  $\text{P}_1$  group. However, it should be emphasized that the e.s.d.'s are not low enough to enable an unequivocal assignment of the hydrogen positions to be made. Further support for the proposal that  $\text{H}_2$  resides mostly on  $\text{O}_6$  and  $\text{O}_7$  is given by the fact that  $\text{O}_6\text{—P}_2\text{—O}_7$  remains the smallest of the  $\text{O—P—O}$  angles within the  $\text{P}_2$  ion [although  $5.3^\circ$  larger than had been found by MACLENNAN and BEEVERS (1955)]; the other five  $\text{O—P}_2\text{—O}$  angles have a mean of  $110.3^\circ$ . This is in line with the findings of FURBERG (1955), and SMITH, BROWN, and LEHR (1955) in anhydrous  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , and of LOOPSTRA (1958) and FURBERG and LANDMARK (1957) in  $\text{H}_3\text{PO}_3$  that bond angles between hydroxyl oxygens are from  $6^\circ$  to  $12^\circ$  smaller than those in which one oxygen is of the enol or "lone" type. In the present case, the effect is smaller since there is available an average of only one hydrogen atom per phosphate tetrahedron. Within the  $\text{P}_1$  phosphate ion, the only probably significant departures from tetrahedrality are that  $\text{O}_1\text{—P}_1\text{—O}_4$  is  $105.8^\circ$  ( $\Delta/\sigma = 2.5$ ) and  $\text{O}_3\text{—P}_1\text{—O}_4$  is  $113.1^\circ$  ( $\Delta/\sigma = 2.4$ ); these may be regarded as supporting the allocation of  $\text{H}_1$  to  $\text{O}_1$ .

Thus, the assignment of hydrogen atoms predominantly to  $\text{O}_1$  and to a distribution between  $\text{O}_6$  and  $\text{O}_7$  accounts plausibly for the short  $\text{O}\cdots\text{O}$  distance of 2.44 Å and the approaches of 2.58 and 2.66 Å. These distances are appreciably shorter than the next closest approach,  $\text{O}_4\cdots\text{O}_7$  of 2.92 Å, which is followed by  $\text{O}_2\cdots\text{O}_6$  at 2.98,  $\text{O}_4\cdots\text{O}_8$  at 2.99, and  $\text{O}_5\cdots\text{O}_6'$  at 3.00 Å, and six other  $\text{O}\cdots\text{O}$  separations of between 3.00 and 3.10 Å. If the three infrared maxima near 3000, 2800

and  $2400\text{ cm}^{-1}$  in monetite are interpreted as arising from independent OH stretching vibrations, they would correspond to O...O distances of about 2.60, 2.70, and  $2.74\text{ \AA}$  respectively which may be compared with the closest O...O approaches of 2.44, 2.58, and  $2.66\text{ \AA}$  derived from this x-ray analysis.

### Monocalcium phosphate monohydrate

In Table 10, the close oxygen-oxygen approaches found in the structure of MCPM are listed in order of ascending magnitude; the distances  $\text{O}_1\cdots\text{O}_1'$  and  $\text{O}_2\cdots\text{O}_2'$  are across symmetry centres. The short  $\text{O}_9\cdots\text{O}$  approaches of  $2.60 \pm 0.03$  and  $2.74 \pm 0.03\text{ \AA}$  suggest that the two hydrogens of the water oxygen,  $\text{O}_9$ , lie along the lines  $\text{O}_9\cdots\text{O}_4$  and  $\text{O}_9\cdots\text{O}_8$ . Oxygen  $\text{O}_9$  has, in addition, an approach distance of  $2.87 \pm 0.04\text{ \AA}$  to  $\text{O}_7$  which will be referred to later.

Table 10. MCPM: shortest intermolecular O...O distances, in  $\text{\AA}$ , calculated from final parameters

|                               |                   |                               |                   |
|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|
| $\text{O}_3\cdots\text{O}_5$  | $2.475 \pm 0.033$ | $\text{O}_2\cdots\text{O}_2'$ | $2.819 \pm 0.051$ |
| $\text{O}_7\cdots\text{O}_8'$ | $2.583 \pm 0.035$ | $\text{O}_7\cdots\text{O}_9$  | $2.868 \pm 0.037$ |
| $\text{O}_9\cdots\text{O}_4$  | $2.601 \pm 0.034$ | $\text{O}_3\cdots\text{O}_9$  | $2.939 \pm 0.036$ |
| $\text{O}_1\cdots\text{O}_1'$ | $2.666 \pm 0.050$ | $\text{O}_6\cdots\text{O}_9$  | $2.947 \pm 0.036$ |
| $\text{O}_6\cdots\text{O}_8'$ | $2.722 \pm 0.035$ | $\text{O}_4\cdots\text{O}_5$  | $2.957 \pm 0.030$ |
| $\text{O}_8\cdots\text{O}_9$  | $2.742 \pm 0.034$ | $\text{O}_6\cdots\text{O}_7'$ | $2.983 \pm 0.038$ |

Guidance in the assignment of plausible sites for the four anionic hydrogen atoms among the eight remaining oxygen atoms comes from the dimensions found for the P—O bonds (Table 11). These have about the same e.s.d.'s as had the P—O bonds in monetite when the principal zone data only had been refined by the least squares process. The refinement of the MCPM structure has revealed an increase in most of the P—O distances so that the mean P—O lengths in the two independent  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ions are  $1.57_5$  and  $1.55_2\text{ \AA}$  instead of 1.54 and  $1.49\text{ \AA}$ . The largest and smallest values found for P—O lengths in MCPM differ by  $0.14\text{ \AA}$ ; this is double the spread in monetite even at the corresponding stage of refinement. In the  $\text{P}_2$  phosphate group of MCPM, the P—O lengths immediately suggest that the hydrogens are attached to  $\text{O}_6$  and  $\text{O}_7$ , an arrangement which is consistent with the size of angle  $\text{O}_5\text{—P}_2\text{—O}_8$ . This assignment fits in with the hydrogen bonds  $\text{O}_6\cdots\text{O}_8'$  of  $2.72\text{ \AA}$  and  $\text{O}_7\cdots\text{O}_8'$  of  $2.58\text{ \AA}$  listed in Table 10. Oxygen  $\text{O}_8$  is then an acceptor in these two hydrogen bonds and also in the one of  $2.74\text{ \AA}$  from the water molecule already mentioned.

Table 11. *MCPM: initial and final intramolecular dimensions*(i) initial set:  $R = 0.242$  over 352 reflections; (ii) final set:  $R = 0.164$  over 341 reflections

| Bond lengths and e.s.d.'s in Å |                  |                   | Inter-bond angles in degrees<br>(final e.s.d. = $2.7^\circ$ ) |       |       |
|--------------------------------|------------------|-------------------|---|-------|-------|
|                                | (i)              | (ii)              |   | (i)   | (ii)  |
| $\text{P}_1\text{—O}_1$        | $1.50 \pm 0.039$ | $1.616 \pm 0.026$ | $\text{O}_1\text{—P}_1\text{—O}_2$                            | 109.0 | 116.1 |
| $\text{P}_1\text{—O}_2$        | 1.43             | $1.479 \pm 0.026$ | $\text{O}_1\text{—P}_1\text{—O}_3$                            | 106.5 | 105.8 |
| $\text{P}_1\text{—O}_3$        | 1.59             | $1.590 \pm 0.027$ | $\text{O}_1\text{—P}_1\text{—O}_4$                            | 116.5 | 113.7 |
| $\text{P}_1\text{—O}_4$        | 1.64             | $1.614 \pm 0.024$ | $\text{O}_2\text{—P}_1\text{—O}_3$                            | 113.5 | 112.0 |
|                                |                  |                   | $\text{O}_2\text{—P}_1\text{—O}_4$                            | 108.5 | 105.7 |
|                                |                  |                   | $\text{O}_3\text{—P}_1\text{—O}_4$                            | 102.5 | 103.0 |
| $\text{P}_2\text{—O}_5$        | 1.44             | $1.489 \pm 0.021$ | $\text{O}_5\text{—P}_2\text{—O}_6$                            | 105.5 | 104.4 |
| $\text{P}_2\text{—O}_6$        | 1.50             | $1.590 \pm 0.028$ | $\text{O}_5\text{—P}_2\text{—O}_7$                            | 108.0 | 107.2 |
| $\text{P}_2\text{—O}_7$        | 1.54             | $1.623 \pm 0.028$ | $\text{O}_5\text{—P}_2\text{—O}_8$                            | 109.0 | 114.2 |
| $\text{P}_2\text{—O}_8$        | 1.49             | $1.507 \pm 0.024$ | $\text{O}_6\text{—P}_2\text{—O}_7$                            | 109.0 | 112.2 |
|                                |                  |                   | $\text{O}_6\text{—P}_2\text{—O}_8$                            | 109.0 | 111.1 |
|                                |                  |                   | $\text{O}_7\text{—P}_2\text{—O}_8$                            | 115.5 | 107.7 |

In the  $\text{P}_1$  ion,  $\text{P}_1\text{—O}_2$  is significantly shorter ( $\Delta/\sigma > 3.0$ ) than the other three  $\text{P}_1\text{—O}$  bonds so that the two hydrogens must reside on the oxygens  $\text{O}_1$ ,  $\text{O}_3$ , and  $\text{O}_4$ . Comparison of the inter-oxygen angles shows that the smallest,  $\text{O}_3\text{—P}_1\text{—O}_4$ , and the largest,  $\text{O}_1\text{—P}_1\text{—O}_4$ , differ from the tetrahedral value by possibly significant margins, a result which tends to favour  $\text{O}_3$  and  $\text{O}_4$  as sites. Oxygen  $\text{O}_3$  must have a hydrogen because  $\text{O}_3\cdots\text{O}_5$  is only  $2.48 \pm 0.03$  Å long and  $\text{O}_5$  has already been eliminated as a likely hydroxyl oxygen. Also,  $\text{O}_1\cdots\text{O}_1'$  is short enough ( $2.67 \pm 0.05$  Å) for a hydrogen bond even though, since it lies across a symmetry centre, it can accommodate an average of only half a hydrogen atom per group. This leaves one half of a hydrogen atom per  $\text{P}_1$  tetrahedron to be accounted for. The tempting suggestion that this half atom is located on  $\text{O}_2$  and participates in a  $2.82 \pm 0.05$  Å hydrogen bond across a symmetry centre analogous to the  $\text{O}_1\cdots\text{O}_1'$  bond is excluded fairly conclusively by the  $\text{P}_1\text{—O}$  bond lengths. If, instead, this hydrogen is attached sometimes to  $\text{O}_4$ , which has a close  $\text{O}\cdots\text{O}$  approach only to  $\text{O}_9$ , then on such occasions one of the two water hydrogens must make use of the rather long hydrogen bonding distance to  $\text{O}_7$ . In Fig.3, this distance ( $2.87 \pm 0.04$  Å) is shown as a dotted line but without a hydrogen atom. A further merit of this arrangement is that the  $\text{O}_9\cdots\text{O}_4$  distance of 2.60 Å, which is rather short for a hydrogen bond from a water molecule, is attributed partly to a hydrogen bond from a phosphate oxygen,  $\text{O}_4$ . An apparent

weakness of the proposed scheme is that the distance  $O_7 \cdots O_9$  of 2.87 Å is occupied by half a hydrogen atom, whereas  $O_2 \cdots O_2'$  of 2.82 Å is left unoccupied because of the short  $P_1-O_2$  distance. One other formal but remote possibility is that a complete hydrogen atom, instead of one half, resides on  $O_4$  and is hydrogen bonded to  $O_9$  as before; the water oxygen,  $O_9$ , then carries on average only  $1\frac{1}{2}$  hydrogens, these being hydrogen bonded to  $O_8$  (one hydrogen) and  $O_7$  (one half hydrogen).

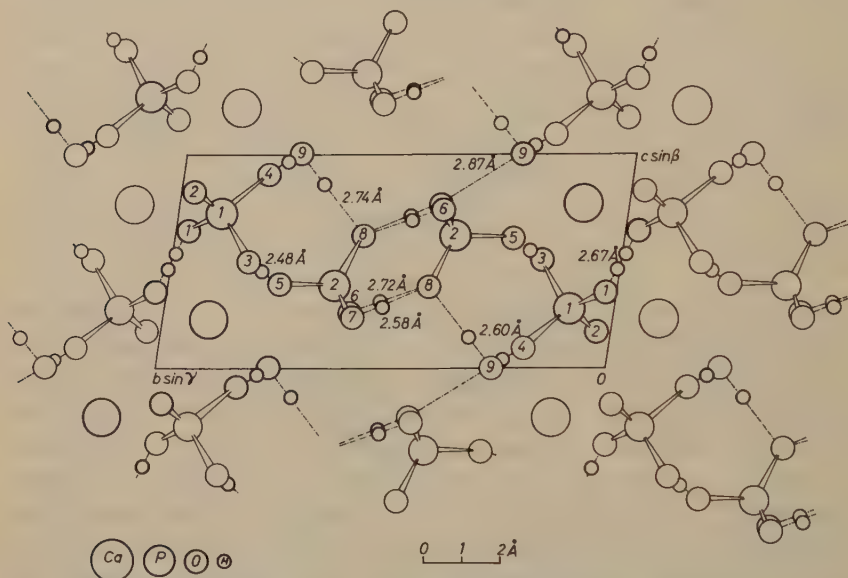


Fig. 3. MCPM: projection of the crystal structure onto the plane perpendicular to  $[100]$

It will be seen that on balance the most plausible assignment of hydrogen atoms is to oxygens  $O_1(\frac{1}{2})$ ,  $O_3$ ,  $O_4(\frac{1}{2})$ ,  $O_6$ ,  $O_7$ , and  $O_9(2)$ . While there can be little doubt about the hydrogens allocated to  $O_1$ ,  $O_3$ ,  $O_6$ , and  $O_7$ , it should be emphasized that the e.s.d.'s of the analysis leave some uncertainty about the location of the other hydrogen atoms. Further, the e.s.d.'s quoted may be underestimated since an incomplete set of data was used in the refinement. As with monetite and as FURBERG (1955) found in phosphoric acid, the shortest hydrogen bond between phosphate groups in MCPM involves a lone oxygen rather than a hydroxyl as acceptor. On the other hand, the fully occupied hydrogen bonding distance  $O_6H \cdots O_8'$  of 2.72 Å is longer than those generally found between phosphate groups.



A feature of the structure of the heavier atoms in MCPM is the existence in the (010) plane of corrugated sheets which consist of similar chains parallel to the  $c$  axis; each chain contains alternating calcium ions and  $\text{P}_1$  phosphate groups. Separating the sheets are the water molecules,  $\text{O}_9$ , and the  $\text{P}_2$  phosphate groups. With the exception of  $\text{O}_1\text{—H}\cdots\text{O}_1'$ , all the hydrogen bonds proposed lie between rather than within the (010) layers. It will be seen that there is no confirmation of the speculation by SMITH, LEHR, and BROWN (1955) that the hydrogens in MCPM are distributed systematically between the two phosphate groups to give alternating layers of  $\text{CaHPO}_4$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Both monetite and MCPM have a single hydrogen bond across a symmetry centre in defiance of the space-group symmetry defined by the heavier-atom positions. In monetite, the  $\text{O}_7\cdots\text{O}_7'$  bond is very short (2.44 Å) so that the hydrogen bond could be symmetrical, rather than a statistical distribution, whereas in MCPM there is no possibility of this in the analogously situated bond which is 2.67 Å long. Both the phosphate hydrogen bond  $\text{O}_6\text{H}\cdots\text{O}_8'$  of 2.66 Å in monetite and the water hydrogen bond  $\text{O}_9\text{H}\cdots\text{O}_7$  of 2.87 Å in MCPM, which are only half occupied according to our proposals, are rather long of their kinds. Evidently, the presence or absence of a hydrogen atom between such a pair of oxygens need not greatly disturb the crystal structure and so a statistical distribution of hydrogens would be permitted. The consequent migration of protons might be expected to lead to an increased protonic conductivity at low temperatures.

### Acknowledgements

We are grateful to Dr. C. A. BEEVERS and the late Dr. G. MACLENNAN for encouragement and for allowing us to use additional x-ray data, to Dr. WALTER E. BROWN for some MCPM crystals, to Dr. W. E. PERDOK for communicating some piezoelectric measurements, and to Dr. J. A. S. SMITH for helpful discussions.

We should also like to thank the staff of the Leeds University Computing Machine Laboratory for much assistance with the calculations.

### References

- MASAO ATOJI and R. E. RUNDLE (1958), Neutron diffraction study of gypsum  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *J. Chem. Physics* **29**, 1306-1311.  
G. E. BACON and R. S. PEASE (1955), A neutron-diffraction study of the ferroelectric transition of potassium dihydrogen phosphate. *Proc. Roy. Soc. [London] A* **230**, 359-381.

- C. A. BEEVERS (1958), The crystal structure of dicalcium phosphate dihydrate  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Crystallogr.* **11**, 273–277.
- L. J. BELLAMY (1958), The infra-red spectra of complex molecules, 2nd ed., Methuen: London, p. 258.
- J. BERGHUIS, I. M. HAANAPPEL, M. POTTERS, B. O. LOOPSTRA, C. H. MACGILLAVRY and A. L. VEENENDAAL (1955), New calculations of atomic scattering factors. *Acta Crystallogr.* **8**, 478–483.
- R. BLINC and D. HADŽI (1958), The infra-red spectra of some ferroelectric compounds with short hydrogen bonds. *Molec. Physics* **1**, 391–405.
- R. BLINC and D. HADŽI (1960), Infra-red and proton magnetic resonance spectra of solid substances containing very short hydrogen bonds. *Spectrochim. Acta* **16**, 852–863.
- WALTER E. BROWN, JAMES P. SMITH, JAMES R. LEHR and A. WILLIAM FRAZER (1958), Crystallography of hydrated monocalcium phosphate containing potassium or ammonium. *J. Physic. Chem.* **62**, 625–627.
- D. E. C. CORBRIDGE and E. J. LOWE (1954a), The infra-red spectra of some inorganic phosphorus compounds. *J. Chem. Soc.* 493–502.
- D. E. C. CORBRIDGE and E. J. LOWE (1954b), The infra-red spectra of phosphorus compounds, part II. *J. Chem. Soc.* 4555–4564.
- D. W. J. CRUICKSHANK (1956), The determination of the anisotropic motion of atoms in crystals. *Acta Crystallogr.* **9**, 747–753.
- D. W. J. CRUICKSHANK (1960), The role of  $3d$  orbitals in  $\pi$ -bonds between Si, P, S or Cl and O or N. *Acta Crystallogr.* **13**, 1033 [and *J. Chem. Soc.*, in press].
- D. W. J. CRUICKSHANK, DIANA E. PILLING and in part A. BUJOSA, F. M. LOVELL and MARY R. TRUTER (1961), Crystallographic calculations on Ferranti Pegasus and Mki Computers. "Computing methods and the phase problem in x-ray analysis", Ed. RAY PEPINSKY, J. M. ROBERTSON and J. C. SPEAKMAN (Pergamon Press, London), 32–78.
- J. W. EMSLEY (1960), Proton magnetic resonance in thiourea and some other amides. Ph. D. thesis, University of Leeds.
- SVEN FURBERG (1955), The crystal structure of phosphoric acid. *Acta Chem. Scand.* **9**, 1557–1566.
- SVEN FURBERG and PER LANDMARK (1957), The crystal structure of phosphorous acid. *Acta Chem. Scand.* **11**, 1505–1511.
- D. W. JONES and J. A. S. SMITH (1960), Proton magnetic resonance in brushite. *Trans. Faraday Soc.* **56**, 638–647.
- D. W. JONES and J. A. S. SMITH (1961), In preparation.
- JEAN LECOMPTE, ANDRE BOULLÉ, CLAUDINE MORIN and JOSETTE MORANDAT (1959), Sur la constitution moléculaire des variétés de diphosphate acide de sodium,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . *C. R. acad. sci. [Paris]* **249**, 2681–2686.
- B. O. LOOPSTRA (1958), X-ray and neutron diffraction investigation of calcium hypophosphite and phosphorous acid. Ph. D. thesis, University of Amsterdam.
- R. C. LORD and R. E. MERRIFIELD (1953), Strong hydrogen bonds in crystals. *J. Chem. Physics* **21**, 166–167.
- G. MACLENNAN (1955), Ph. D. Thesis, University of Edinburgh.
- G. MACLENNAN and C. A. BEEVERS (1955), The crystal structure of dicalcium-phosphate,  $\text{CaHPO}_4$ . *Acta Crystallogr.* **8**, 579–583.

- G. MACLENNAN and C. A. BEEVERS (1956), The crystal structure of monocalcium phosphate monohydrate,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Acta Crystallogr.* **9**, 187—190.
- FOIL A. MILLER and CHARLES H. WILKINS (1952), Infra-red spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Anal. Chem.* **24**, 1253—1294.
- KAZUO NAKAMOTO, MARVIN MARGOSHES and R. E. RUNDLE (1955), Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6480—6486.
- W. F. NEUMAN and M. W. NEUMAN (1953), The nature of the mineral phase of bone. *Chem. Rev.* **53**, 1—45.
- C. E. NORDMAN (1960), The crystal structure of perchloric acid monohydrate at  $-180^\circ\text{C}$ . *Acta Crystallogr.* **13**, 1030.
- AARON S. POSNER and ALVIN PERLOFF (1957), Apatites deficient in divalent cations. *J. Res. N. B. S.* **58**, 279—286.
- AARON S. POSNER, ALVIN PERLOFF and ALFRED F. DIORIO (1958), Refinement of the hydroxyapatite structure. *Acta Crystallogr.* **11**, 308—309.
- J. A. S. SMITH (1955), A nuclear resonance investigation of polytetrafluoroethylene. *Disc. Faraday Soc.* **19**, 207—215.
- JAMES P. SMITH, WALTER E. BROWN and JAMES R. LEHR (1955), Structure of phosphoric acid. *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2728—2730.
- JAMES P. SMITH, JAMES R. LEHR and WALTER E. BROWN (1955), Crystallography of monocalcium and dicalcium orthophosphates. *Amer. Min.* **40**, 893—899.
- P. TERPSTRA (1937), Crystallography of brushite. *Z. Kristallogr.* **97**, 229—233.

# Über Züchtung und Morphologie von AlN-Einkristallen

Von W. KLEBER und H.-D. WITZKE

Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum der Humboldt-Universität  
zu Berlin

Mit 4 Abbildungen im Text

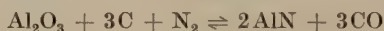
(Eingegangen am 8. Dezember 1960)

## Abstract

Single crystals of AlN were grown in a cylindrical carbon furnace according to the reaction  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{AlN} + 3\text{CO}$ . Both colourless and blue prismatic crystals as well as whiskers of AlN were formed. The morphological development of the synthetic crystals is discussed from a structural point of view.

## Auszug

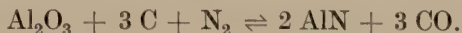
AlN-Einkristalle werden nach der Reaktion



im Kohlerohröfen gezüchtet. Es entstehen farblose und blaue prismatische Kristalle und daneben AlN-Whisker. Die morphologische Ausbildung der synthetischen Kristalle wird vom strukturellen Standpunkt aus diskutiert.

## Züchtung

AlN-Einkristalle wurden bisher nach verschiedenen Methoden (vgl.<sup>1-5</sup>) hergestellt. Unsere Synthese-Versuche basieren auf der Reaktion



---

<sup>1</sup> GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Nr. 35 — Aluminium, Teil B — 1934, 132—149.

<sup>2</sup> J. A. KOHN, P. G. COTTER and R. A. POTTER, Synthesis of aluminium nitride monocrystals. Amer. Miner. **51** (1956) 355—359.

<sup>3</sup> TH. RENNER, Herstellung der Nitride von Bor, Aluminium, Gallium und Indium nach den Aufwachsverfahren. Z. anorg. allg. Chem. **298** (1959) 22—33.

<sup>4</sup> K. M. TAYLOR and CAMILLE LENIE, Some properties of aluminium nitride. J. Electrochem. Soc. **107** (1960) 308—314.

<sup>5</sup> E. TIEDE, M. THIMANN und K. SENSSE, Über phosphoreszenzfähiges durch Si aktiviertes AlN. Ber. dtsh. chem. Ges. **61** (1928) 1568.



In den Kohletiegel eines Kohlerohrofens wurde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver eingebracht. Unter Stickstoff, der über ein Sinterkorundrohr in den Züchtungstiegel eingeleitet wurde, entstanden bei Temperaturen zwischen etwa  $1600^\circ$  und  $2000^\circ\text{C}$  an der Innenwand des Rohres Kristalle, die röntgenographisch als Aluminiumnitrid identifiziert werden konnten.

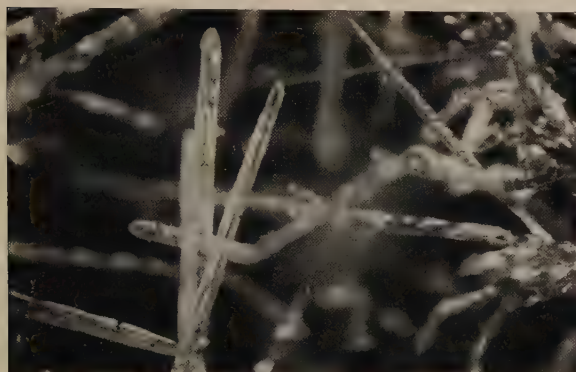


Abb. 1. Farblose AlN-Kristalle

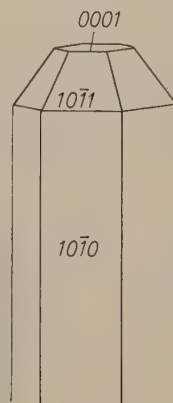
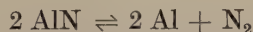


Abb. 2. AlN-Kristall (idealisiert)

Unter dem Binokular ließen sich folgende Bereiche des kristallisierten Niederschlags unterscheiden:

1. Eine weißgraue Schicht unmittelbar auf der Kohle, stellenweise mit kontinuierlichem Übergang in polykristallines blaues Material.
2. Hellblaue, zum Teil verzerrte säulig-prismatische Kristalle.
3. Farblose Kristallnadeln (Abb. 1).
4. Whisker.

Es ist anzunehmen, daß das zunächst gebildete grauweiße Aluminiumnitrid bei höheren Temperaturen zum Teil zu verdampfen begann und sich in Form weißer bzw. hellblauer Kristalle wieder abgeschieden hat. Ein weiterer Teil des AlN-Dampfes wurde nach der Formel



dissoziiert, wobei das Aluminium sich an kühleren Stellen des Züchtungstiegels zu glänzenden Metalltröpfchen kondensiert. Da auf den

blauen AlN-Kristallen teilweise Whisker aufgewachsen sind, ist zu vermuten, daß das Whiskerwachstum erst nach der Sublimation der Aluminiumnitrid-Kristalle erfolgte.

### Morphologie

Die blauen langprismatischen AlN-Kristalle sind mitunter stark gestört gewachsen. Man erkennt zum Teil deutlich die hexagonalen Umrisse, die durch das Prisma  $\{10\bar{1}0\}$  zustande kommen. Seltener sind die hexagonale Pyramide  $\{10\bar{1}1\}$  und die Basis  $\{0001\}$  ausgebildet (Abb. 2). Die mittlere Größe dieser Kristallsäulen liegt zwischen 1 bis 3 mm für die Länge und 0,2 bis 0,3 mm für den Durch-

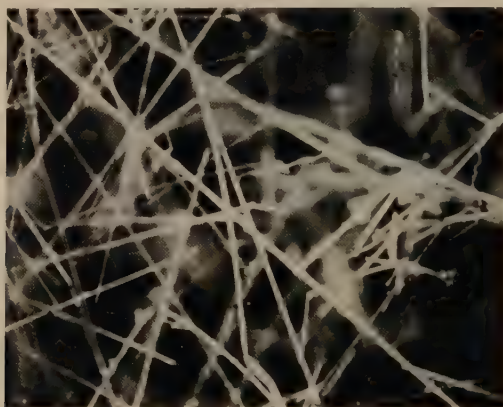


Abb. 3. AlN-Whisker

messer. Häufig sind Knicke in den Säulen zu beobachten, mitunter sind sie gebogen oder verjüngen sich zu einer Spitze. Dieses gestörte Wachstum dürfte auf Schwankungen in der Übersättigung während der Sublimation zurückzuführen sein.

An anderen Stellen wurden farblose hexagonale Kristallnadeln von 0,2 mm Durchmesser und bis zu 6 mm Länge abgeschieden (Abb. 1). Diese Kristalle zeigen im allgemeinen geringere Wachstumsstörungen. Vereinzelt konnten Knicke beobachtet werden (Abb. 1), wobei nach zweifacher Knickung wieder die ursprüngliche Orientierung erreicht war.

Die bei den Versuchen gewonnenen AlN-Whisker besitzen einen Durchmesser von etwa 10 bis 20  $\mu$  und erreichen eine Länge bis zu 5 mm (Abb. 3). Sie sind im allgemeinen regellos und wirr faserig auf den Tiegelwänden aufgewachsen. Zur Ermittlung der Orientierung der

Whiskerachse wurden Schwenkaufnahmen mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung um diese Achse hergestellt. Die Gitterkonstante ( $4,98 \text{ \AA}$ ) in dieser Richtung befindet sich in guter Übereinstimmung mit  $c$  von AlN (nach <sup>6</sup>  $4,978 \text{ \AA}$ ). Wie bereits bei anderen Whiskerarten häufig beobachtet wurde, konnten auch hier Knicke und Verzweigungen festgestellt werden. Gelegentlich traten subparallele Whisker-Aggregate oder auch sphärolithische Texturen auf. Die hypoparallele Anordnung der Whisker ist offenbar durch eine bevorzugte Strömungsrichtung erzeugt worden, wobei der einströmende Stickstoff als Schleppgas für den AlN-Dampf gewirkt hat. Neben den geradlinigen Whiskern konnten auch spiralartige Fäden beobachtet werden, die allerdings einen geringeren Durchmesser ( $2$  bis  $3 \mu$ ) aufweisen.

Wie bereits erwähnt wurde, entstehen die Whisker gegen Ende des gesamten Kristallisationsverlaufs im Kohletiegel. Offenbar geht in diesem Wachstumsstadium die Übersättigung zurück, so daß für die Whiskerbildung geeignete Bedingungen herrschen (vgl. z.B. <sup>7</sup>). KOHN, COTTER und POTTER<sup>2</sup> haben bei ihren Züchtungsversuchen festgestellt, daß an der freien Spitze von größeren prismatischen AlN-Kristallen sehr dünne Nadeln unmittelbar herauswachsen. Möglicherweise hat sich von einer Schraubenversetzung des Mutterkristalls ausgehend die Nadel gebildet, nachdem die Übersättigung jene kritische Grenze unterschritten hatte, unterhalb der auf den Prismenflächen keine zweidimensionalen Keime mehr entstehen können. Ohne Zweifel wird die Strömung des  $\text{N}_2$ -Gases im Kristallisationstiegel die subparallele Whiskerbildung begünstigen.

Von TAYLOR und LENIE<sup>4</sup> sind beim Erhitzen von AlN-Pulver in Stickstoff bei Temperaturen von  $1900$  bis  $2050^\circ\text{C}$  plättchenförmige Kristalle festgestellt worden.

### Strukturelle Deutung der Morphologie

Die Wurtzitstruktur, in der auch das hexagonale AlN kristallisiert, besitzt folgende kürzeste Bindungen

$$(a) [000] - \left[ \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{1} \right]$$

$$(b) [000] - \left[ 0 \ 0 \ \frac{3}{2} \right].$$

<sup>6</sup> G. A. JEFFREY, G. S. PARRY and R. L. MOZZI, Study of the wurtzite-type binary compounds. I. Structures of aluminium nitride and beryllium oxide. Journ. Chem. Physics **24** (1956) 1024.

<sup>7</sup> W. BORCHARDT-OTT und W. KLEBER, Über das Whisker-Wachstum anorganischer Salzkristalle. Z. physik. Chem. **211** (1959) 79–92.

Hierbei sind als Atomkoordinaten des Wurtzit-Typus AX

für A:  $[000]$  und  $[\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}]$

und für X:  $[\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{7}{8}]$  und  $[0 \ 0 \ \frac{3}{8}]$

angenommen. Im Idealfalle, d. h. für  $c/a = 1,633$ , der für Wurtzit selbst praktisch zutrifft, sind die beiden Bindungen (a) und (b) von gleicher Intensität. Es ist anzunehmen, daß sich das Verhältnis der Bindungsintensitäten entsprechend dem Verhältnis der A—X-Abstände ändert. Aus dem Vergleich zur Morphologie ist zu schließen, daß Bindungen zwischen weiter entfernten Atomen beim AlN keine Rolle mehr spielen.

Auf Grund der Bindungen (a) und (b) resultieren drei Hauptbindungsvektoren (PBC-Vektoren):

[A]:  $[10 \cdot 0]$ ,  $[01 \cdot 0]$ ,  $[11 \cdot 0]$ ; Bindung: 2a

[B]:  $[00 \cdot 1]$  Bindung: 2(b + a)

[C]:  $[10 \cdot 1]$ ,  $[01 \cdot 1]$ ,  $[11 \cdot 1]$ ; Bindung: 2(b + a).

Diese Vektoren sind in Abb. 4 als Zonen in stereographischer Projektion dargestellt und führen zu den F-Formen  $\{0001\}$  bzw.  $\{000\bar{1}\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$  bzw.  $\{\bar{1}01\bar{1}\}$  und  $\{10\bar{1}0\}$  (vgl. hierzu auch <sup>8</sup> und <sup>9</sup>). Nach der Definition einer F-Fläche im Sinne von HARTMAN<sup>10</sup> dürfte  $\{11\bar{2}1\}$  nicht als Form vom F-Typ zu betrachten sein. (Zur Frage der PBC-Vektoren und F-Flächen vgl.<sup>11</sup>)

Physikalisch-chemisch richtiger können die morphologisch-strukturellen Zusammenhänge beim Wurtzit-Typus vom kinetischen Standpunkt aus behandelt werden, wobei sich die Ableitung der Gleichgewichtsformen für kovalente Gitter nach der Methode von STRANSKI<sup>12</sup> als besonders zweckmäßig erweist. Nach STRANSKI sind

<sup>8</sup> P. HARTMAN, Sur la structure atomique de quelques faces de cristaux du type blende et wurtzite. Bull. Soc. franç. Minér. Cristallogr. 82 (1959) 158—163.

<sup>9</sup> J.-C. MONIER et R. KERN, Interprétation des formes caractéristiques des cristaux appartenant aux mériédries non centrées. Bull. Soc. franç. Minér. Cristallogr. 79 (1956) 495—514.

<sup>10</sup> P. HARTMAN, Relations between structure and morphology of crystals. Thèse Univ. Groningen 1953. S. 25 und 35.

<sup>11</sup> W. KLEBER, Einführung in die Kristallographie. 4. Aufl. Berlin 1960, 131 f.

<sup>12</sup> I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Gleichgewichtsformen homöopolarer Kristalle. Z. Kristallogr. 78 (1931) 373—385.

I. N. STRANSKI und L. KRASTANOW, Notiz zur Frage der Gleichgewichtsform homöopolarer Kristalle. Z. Kristallogr. 83 (1932) 155—156.

I. N. STRANSKI, R. KAISCHEW und L. KRASTANOW, Beitrag zur Frage der Gleichgewichtsform homöopolarer Kristalle. Z. Kristallogr. 88 (1934) 325—329.



im Gleichgewicht nur solche Kristallformen möglich, bei denen alle an der Oberfläche vorhandenen Bausteine mindestens so fest wie am halben Kristall gebunden sind. Ferner ergeben sich als Maß für die Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener Kristallflächen die Anlagerungsenergien der über die Flächenmitte sich anlagernden Atome. Zur Kennzeichnung dieser Anlagerungsenergien genügt es, der Reihe nach die Anzahl der verschieden entfernten Nachbarn in jedem Einzelfall anzugeben<sup>12</sup>.

Setzen wir anstelle der Wurtzitstruktur näherungsweise die hexagonale dichteste Kugelpackung, so erhält man nach STRANSKI bei

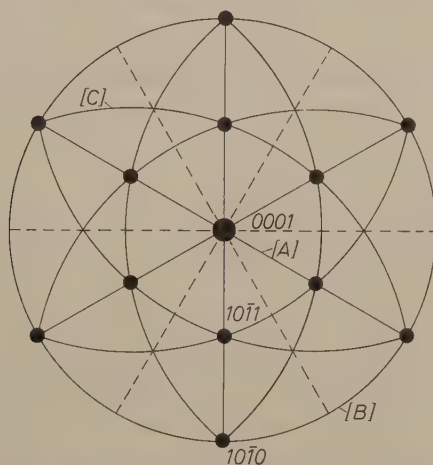


Abb. 4. Stereographische Projektion der Hauptbindungsvektoren und F-Flächen beim Wurtzit-Typus

Berücksichtigung von drei Arten von Nachbarn (mit den Atomabständen  $r$ ,  $r/\sqrt{2}$  und  $r\sqrt{8/3}$ ) folgende Anlagerungsenergien  $\varphi$ :

|             |       |                |                |                |                |
|-------------|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Form:       | 0001  | 10 $\bar{1}$ 1 | 10 $\bar{1}$ 0 | 11 $\bar{2}$ 0 | 01 $\bar{1}$ 2 |
| $\varphi$ : | 3 3 1 | 4 2 1          | 4 4 0          | 5 2 0          | 5 2 1          |

Bei Berücksichtigung von nur einer Art von Nachbarn erscheinen die Formen  $\{0001\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$  und  $\{10\bar{1}0\}$ . Es genügt bei der Diskussion des Aluminiumnitrids lediglich, diesen letzteren Fall zu betrachten.

Gehen wir nun zum Wurtzit-Typus mit seinen kürzesten Bindungen (a) und (b) über, so ergibt sich für die Anlagerungsenergie an  $\{0001\}$  der Wert  $1b$  und für  $\{10\bar{1}1\}$  bzw.  $\{10\bar{1}0\}$  der Wert  $2a$ . Demnach ist die Folge der Wachstumsgeschwindigkeiten  $\{0001\} < \{10\bar{1}0\}$  für  $b < 2a$

und  $\{10\bar{1}0\} < \{0001\}$  für  $2a < b$ . Das Verhältnis der Bindungsenergien (a) und (b) bestimmt demnach wesentlich den Habitus (linear oder planar) der Kristallarten vom Wurtzit-Typus.

Bereits NIGGLI<sup>13</sup> hat die allgemeinen Züge des innenzenzentrierten Subtypus der hexagonal isometrischen Modalität, zu dem insbesondere auch Wurtzit, Greenockit und Zinkit gehören, vom strukturellen Standpunkt abgeleitet. Hierbei wird die morphologische Bedeutung der Zonen  $[10\cdot0]$  usw. herausgestellt und der intermediäre Charakter, der in der Polarität zwischen planarem und linearem Typus zum Ausdruck kommt, betont.

Da sich das Verhältnis der Bindungsintensitäten (a) und (b) mit dem kristallographischen Achsenverhältnis  $c/a$  ändert, ist es zweckmäßig, die Reihe einiger im Wurtzit-Typus kristallisierenden Verbindungen mit wachsendem  $c/a$  zu diskutieren. Von links nach rechts

|                      |  |                          |  |                           |  |                            |  |                          |
|----------------------|--|--------------------------|--|---------------------------|--|----------------------------|--|--------------------------|
| Kristallart<br>$c/a$ |  | Zinkit (ZnO)<br>1,597    |  | AlN<br>1,600              |  | Greenockit (CdS)<br>1,6218 |  | Bromellit (BeO)<br>1,627 |
| Kristallart<br>$c/a$ |  | Wurtzit (ideal)<br>1,633 |  | Jodargyrit (AgJ)<br>1,634 |  | Wurtzit (ZnS)<br>1,6349    |  | SiC<br>1,641             |

nimmt die Intensität der Bindungsvektoren [A] gegenüber jener der Vektoren [B] und [C] zu, während diese Bindungen für die idealisierte Wurtzitstruktur von derselben Größenordnung sind. Demnach ist zu erwarten, daß für Kristallarten mit  $c/a < 1,633$  morphologisch die Zone  $[00\cdot1]$  stärker betont wird und das Prisma  $\{10\bar{1}0\}$  als dominante Form auftritt. Dagegen sollte für Kristallarten mit  $c/a > 1,633$  die Tendenz zur nach (0001) tafeligen Ausbildung deutlicher werden.

Tatsächlich zeigt AlN im Gegensatz zu SiC eine stärkere prismatische Tendenz, ebenso wie Zinkit und Bromellit deutliche lineare Entwicklung parallel zur  $c$ -Achse aufweisen<sup>13,14</sup>. In allen Fällen finden wir als Hauptformen  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$  bzw.  $\{\bar{1}01\bar{1}\}$  und  $\{0001\}$  bzw.  $\{000\bar{1}\}$ . Beim Zinkit ist — gegenüber Wurtzit und Greenockit — das Formen- und Zonensystem etwas reicher gegliedert, insbesondere bezüglich der Pyramidenzone zweiter Stellung  $[21\cdot0]$  mit dem weiteren Prisma  $\{11\bar{2}0\}$ . Das mag darauf zurückzuführen sein, daß beim Zinkit ein höherer Anteil an Ionenbindung vorliegt als in der Wurtzit- bzw. Greenockitstruktur. Deshalb müssen in der Zinkitstruktur außer

<sup>13</sup> P. NIGGLI, Lehrbuch der Mineralogie. II. Berlin 1926, S. 426—432.

<sup>14</sup> C. HINTZE, Handbuch der Mineralogie. Ergänzungsband. Berlin 1936, S. 93—94.

(a) und (b) noch weitere Bindungen (zwischen übernächsten Nachbarn verschiedener Ladung) und damit weitere Hauptbindungsvektoren berücksichtigt werden, die zur Entwicklung weiterer F-Flächen führen. Wie bereits erwähnt wurde, treten solche Vektoren beim AlN mit seiner ausgesprochen kovalenten Bindung — jedenfalls nach den bisher vorliegenden Beobachtungen — nicht in Erscheinung. Deshalb bleibt hier das Formen- und Zonensystem wesentlich einfacher in seiner genetischen Entwicklung.

Über Polytypie von Aluminiumnitrid kann auf Grund unserer und früherer Untersuchungen nichts ausgesagt werden, obwohl diese Erscheinung auch beim AlN zu erwarten ist.

*Anmerkung bei der Korrektur:* Inzwischen ist es uns gelungen, unter besonderen Bedingungen auch sechsseitige AlN-Tafeln zu züchten. Hierüber soll später berichtet werden.

## $\gamma$ $\text{AlB}_{12}$ , a new structure, and its relation to $\alpha$ $\text{AlB}_{12}$ as shown by twinned space groups

By J. A. KOHN and D. W. ECKART

U.S. Army Signal Research and Development Laboratory  
Fort Monmouth, New Jersey

With 7 figures

(Received March 20, 1961)

### Auszug

$\gamma$ - $\text{AlB}_{12}$ , eine neue Modifikation von  $\text{AlB}_{12}$ , hat eine rhombische Elementarzelle mit  $a = 16,56 \text{ \AA}$ ,  $b = 17,53 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,16 \text{ \AA}$ ,  $Z = 29$ ; Raumgruppe ist  $P2_12_12_1$ . Die Kristalle sind hämatitähnlich, leistenförmig, oft mit  $\alpha$ - $\text{AlB}_{12}$  regelmäßig verwachsen. Die morphologischen Daten werden angegeben.

Die  $\gamma$ -Struktur ist ein Polytyp der  $\alpha$ -Struktur: Sie ist aufgebaut aus Zweier-Paketen (eher als aus Dreier-Paketen) von  $\alpha$ - $\text{AlB}_{12}$ -Schichten, die in Richtung der Normalen auf eine  $(101)$ -Ebene der  $\alpha$ -Form in Zwillingsstellung aufeinander folgen. Aus Raumgruppen-Überlegungen wird geschlossen, daß die Normale auf  $(101)$  Zwillingsachse ist.

### Abstract

A new  $\text{AlB}_{12}$  structure ( $\gamma$ ) is described and its relation to  $\alpha$   $\text{AlB}_{12}$  defined. The  $\gamma$  structure is polytypically related to  $\alpha$   $\text{AlB}_{12}$  in having a 2-layer (rather than 3-layer) stacking along a normal to  $(101)_\alpha$  ( $\approx [201]_\alpha$ ). The  $\alpha$ - $\gamma$  relationship involves cell twinning on every  $(101)_\alpha$  layer, using a normal to  $(101)_\alpha$  as the rotary twin operator, the latter being derived from space group considerations. Implications of the relationship are discussed.  $\gamma$   $\text{AlB}_{12}$  crystals are hematite-like, lath-shaped, often syntactically intergrown with  $\alpha$   $\text{AlB}_{12}$ . The unit cell is orthorhombic with  $a = 16.56 \text{ \AA}$ ,  $b = 17.53 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.16 \text{ \AA}$ ,  $Z = 29$ , space group  $P2_12_12_1$ . Morphological data are presented.

### Introduction

Until recently the complement of phases in the aluminium-boron system comprised four structures<sup>1</sup>:  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{AlB}_{10}$ ,  $\alpha$   $\text{AlB}_{12}$ , and  $\beta$   $\text{AlB}_{12}$ . The latter three are termed "higher borides"; their basic crystallo-

<sup>1</sup> J. A. KOHN, GERALD KATZ and A. A. GIARDINI.  $\text{AlB}_{10}$ , a new phase, and a critique on the aluminum borides. Z. Kristallogr. **111** (1958) 53–62.



graphy has been described elsewhere<sup>1,2,3,4</sup>. During the course of detailed studies on  $\alpha$  AlB<sub>12</sub>, anomalous morphological observations led to the discovery of a new structure<sup>5</sup> syntactically intergrown with the  $\alpha$  phase. For want of better nomenclature at this time, the latest member of the AlB<sub>12</sub> family has been termed  $\gamma$  AlB<sub>12</sub>. Structurally pure single crystals have been isolated; this paper presents unit cell, space group, and morphological data, along with a discussion of the  $\alpha$ - $\gamma$  polytypic relationship and implications derived therefrom.

$\alpha$  AlB<sub>12</sub>, the most common of the higher boride structures, is tetragonal, pseudocubic. It occurs as irregular pseudo-octahedra, generally plate-like due to flattening along a normal to pseudocubic (111). Crystals are hematite-like in appearance and specimens as large as 2 mm across have been obtained. While crystals of this type were being examined rather routinely by two-circle optimal goniometry, faces were noted on one particular specimen which could not be fitted to the previously established tetragonal unit cell ( $a = 10.161$  Å,  $c = 14.283$  Å). Weissenberg single-crystal x-ray patterns obtained by rotation around the  $a$  axis showed a superposition of two basic periodicities along the reciprocal-lattice rows. Such an arrangement is typical of syntactic intergrowth of polytypic structures. The "anomalous" reflections pertained to a structure having a  $2/3$  periodicity along a normal to tetragonal (101) ( $\approx [201]$ ) and represented the major diffracting phase. The "normal", but minor, set of reflections was associated with an  $\alpha$  structure twinned on (101).

### Unit cell and space group

The tetragonal  $\alpha$  phase can be described by an alternative set of axes, namely the identity periods along  $[010]$ ,  $[201]$ , and  $[10\bar{1}]$ . This is shown in Fig. 1. Such an alternate unit cell is dimensionally pseudo-orthorhombic, the angle between  $[201]$  and  $[10\bar{1}]$  being within 20' of

<sup>2</sup> ST. V. NÁRAY-SZABÓ, Röntgenographische Untersuchung des Aluminium-12-borids AlB<sub>12</sub>. Z. Kristallogr. **94** (1936) 367–374.

<sup>3</sup> F. HALLA and R. WEIL, Röntgenographische Untersuchung von „kristallisiertem Bor“. Z. Kristallogr. **101** (1939) 435–450.

<sup>4</sup> J. A. KOHN, G. K. GAULÉ, and A. A. GIARDINI, High-temperature semiconductor materials: Boron and aluminum borides. Proc. Second Army Sci. Conf., West Point, New York (1959).

<sup>5</sup> J. A. KOHN, Crystallography of the aluminum borides. "Boron: synthesis, structure, and properties," Plenum Press, New York (1960) 75–82.

Table 1. Unit cells of  $\alpha$  AlB<sub>12</sub> and  $\gamma$  AlB<sub>12</sub>

| Pseudo-orthorhombic $\alpha$ | Orthorhombic $\gamma$                 |
|------------------------------|---------------------------------------|
| $[201] = 24.84 \text{ \AA}$  | $a = 2/3 (24.84) = 16.56 \text{ \AA}$ |
| $[10\bar{1}] = 17.53$        | $b = 17.53$                           |
| $c = 10.16$                  | $c = 10.16$                           |
| $Z = 43.5$                   | $Z = 2/3 (43.5) = 29$                 |

90°. As indicated in Fig. 1, the  $\alpha$  net (solid lines) is 3-layered along  $[201] \approx$  a normal to (101);  $\gamma$  AlB<sub>12</sub> (dashed in the figure) is 2-layered along this direction, the remaining cell vectors being identical with the respective  $\alpha$  directions. The cell relationships are noted in Table 1.

The transformation matrix from tetragonal  $\alpha$  AlB<sub>12</sub> to orthorhombic  $\gamma$  AlB<sub>12</sub> indices is

$$\begin{vmatrix} 4/3 & 0 & 2/3 \\ 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}.$$

Systematic absences, as observed on Weissenberg and precession patterns, showed only screw axes, permitting unambiguous designation of the  $\gamma$  AlB<sub>12</sub> space group as  $P2_12_12_1$ .

### Morphology

The first encounter with  $\gamma$  AlB<sub>12</sub> was with a lath-like crystal whose large, lath faces were distinctly orthogonal. Morphologically similar specimens were examined by the Weissenberg method, and a few of

these proved to be further examples of the new structure. Fig. 2 shows a typical  $\alpha$  crystal (left; flattened, irregular pseudo-octahedron) together with the crystal (right) in which the  $\gamma$  structure was first observed. Note the orthogonal morphology of the latter and the tendency toward orthogonality in the former. The polytypic stacking direction is normal to the figure in both cases. The  $\gamma$  AlB<sub>12</sub> lath face has been observed as either (100) or (010), both being equally common in the limited number of specimens examined. The usual elongation direction is  $c$ .

Goniometric measurements were made on four  $\gamma$ -AlB<sub>12</sub> crystals which were essentially single structures. The morphological data are

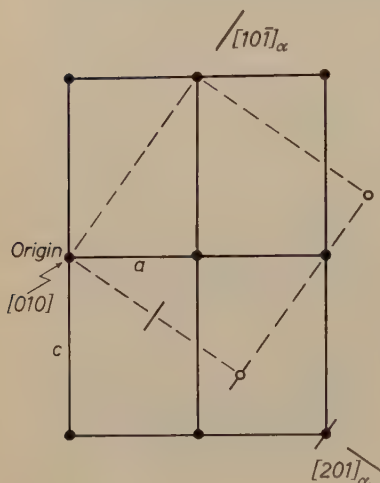


Fig. 1. Relationship of the  $\alpha$  AlB<sub>12</sub> (solid) and  $\gamma$  AlB<sub>12</sub> (dashed) unit cells, showing the relative periodicities along  $[201]_\alpha \approx$  a normal to  $(101)_\alpha = [100]_\gamma$

given in Table 2. Calculated values are based on  $\gamma$ -cell dimensions derived from the  $\alpha$  phase (refer Table 1). The relatively good agreement with weighted, average, observed values shows that the true  $\gamma$  dimensions are essentially those expected from a change in stacking of the  $\alpha$  phase. In addition to the six different faces identified on the four crystals measured, extremely poor reflections were noted on two



Fig. 2. Typical flattened, irregular, pseudo-octahedral,  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> crystal (left) and a lath-shaped, orthogonal specimen of  $\gamma$  AlB<sub>12</sub> (right); the polytypic stacking directions (a normal to (101) <sub>$\alpha$</sub>  and [100] <sub>$\gamma$</sub> ) are normal to the figure; [010] <sub>$\alpha$</sub>  and [001] <sub>$\gamma$</sub>  are vertical. 35 $\times$

Table 2. Morphological data for  $\gamma$  AlB<sub>12</sub>

| Face             | Number of times observed | Angle with (100) * |                  |                  |
|------------------|--------------------------|--------------------|------------------|------------------|
|                  |                          | Range              | Weighted average | Calculated value |
| (120)            | 5                        | 60° 53'—62° 45'    | 62° 05'          | 62° 06'          |
| (101)            | 10                       | 58° 09'—58° 56'    | 58° 35'          | 58° 28'          |
| (201)            | 8                        | 39° 09'—40° 07'    | 39° 21'          | 39° 11'          |
| (010)            | 8                        | 89° 38'—91° 00'    | 89° 56'          | 90° 00'          |
| (011)            | 13                       | 89° 42'—90° 30'    | 89° 57'          | 90° 00'          |
| Angle with (010) |                          |                    |                  |                  |
| (011)            | 13                       | 59° 25'—60° 08'    | 59° 56'          | 59° 54'          |

\* (100) faces were observed on each crystal.

crystals in the position for (110) and on one crystal at an angle corresponding to (021). These reflections, however, were too poor for measurement.

### The $\alpha$ - $\gamma$ relationship

The geometrical derivation of  $\gamma$   $\text{AlB}_{12}$  from the  $\alpha$  phase is accomplished by cell twinning<sup>6</sup>, specifically by a twin operation (Fig. 3) after every  $(101)_\alpha$  layer. Alternatively, the arrangement can be

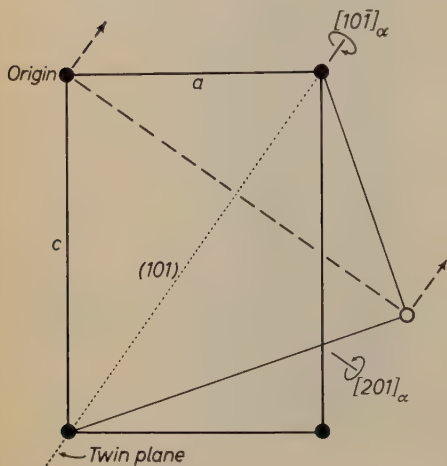


Fig. 3. Detail of the cell-twinning geometry by which the  $\gamma$ - $\text{AlB}_{12}$  cell edge (dashed) is derived from the  $\alpha$ - $\text{AlB}_{12}$  net (solid, bold). Note twin plane and two possible rotary twin operators

described as a 1·1 stacking sequence along a normal to  $(101)_\alpha$ . A simple statement of the cell twinning or stacking, however, is insufficient to fully describe the  $\alpha$ - $\gamma$  relationship. This is due to the fact that the twin operation yielding the orthorhombic cell can be performed using either of two rotary twin operations (Fig. 3):  $180^\circ$  rotation around the stacking direction, a normal to  $(101)$ , or a vector normal to the stacking direction in the  $ac$  plane, namely  $[10\bar{1}]$ . Both result in the same cell geometry; in general, however, only one can satisfy the structure relationship.

Since, at present, neither the structure of  $\alpha$   $\text{AlB}_{12}$  nor that of the newer  $\gamma$  phase is known, recourse was taken to space-group considera-

tions for a more rapid solution to the problem. The space group of  $\alpha$   $\text{AlB}_{12}$  is given as  $P4_12_12$  (or enantiomorphous  $P4_32_12$ ) by HALLA and WEIL<sup>3</sup>. In the present study, Weissenberg patterns showed the same screw-axis absences. Figure 4 shows the general positions of  $P4_12_12$  plotted on the (010) projection of the  $\alpha$  cell. In anticipation of a cell-twinning operation, the positions of the twin plane, twin operator, and resultant  $\gamma$  cell are also indicated. After cell twinning (Fig. 5), positions to the upper left of the twin plane are the same as in Fig. 4, while those to the lower right have been rotated  $180^\circ$  about a normal to  $(101)_\alpha$ . The final assemblage of 16 points describes a "twinned space group"<sup>6</sup>

<sup>6</sup> T. Ito, "X-ray studies on polymorphism", Maruzen Co., Tokyo (1950).



within an orthogonal net having the dimensions of the  $\gamma$  phase. This resultant space group, however, is monoclinic  $P2_1$ . A similar treatment (not pictured) using  $[10\bar{1}]$  as the rotary twin operator yields monoclinic  $P2$ . Since the observed space group for  $\gamma \text{ AlB}_{12}$  is orthorhombic  $P2_12_12_1$ , it would seem that the  $\alpha$ - $\gamma$  relationship not only requires a simple stacking of layers but also involves some structural changes within the layers as well. This is considered rather improbable, since  $\gamma \text{ AlB}_{12}$  is



Fig. 4. General positions of  $P4_12_12$  projected on  $(010)_\alpha$ ; note locations of pending twin plane, twin operator, and  $(110)$  outline of  $\gamma$  cell (light, dashed)

very commonly intergrown syntactically with, and outwardly almost indistinguishable from, crystals of the  $\alpha$  phase. Such intergrowths are basically no different from "polycrystals"<sup>7</sup> of SiC and ZnS.

A closer examination of the space group for  $\alpha \text{ AlB}_{12}$ , neglecting momentarily the observed screw-axis absences, reveals the following: (a) the lattice is primitive,  $P$ , (b) the cell twinning applied herein retains the centrosymmetry or non-centrosymmetry of the starting space group; since  $\gamma \text{ AlB}_{12}$  lacks a symmetry center, the  $\alpha$  phase must behave similarly, (c) the Weissenberg patterns of  $\alpha \text{ AlB}_{12}$  show no glide plane

<sup>7</sup> GABRIELLE DONNAY, The "Polycrystal", a product of syntactic intergrowth. Amer. Cryst. Assoc. Meeting, Ann Arbor, Michigan (June 1953), Paper 16.

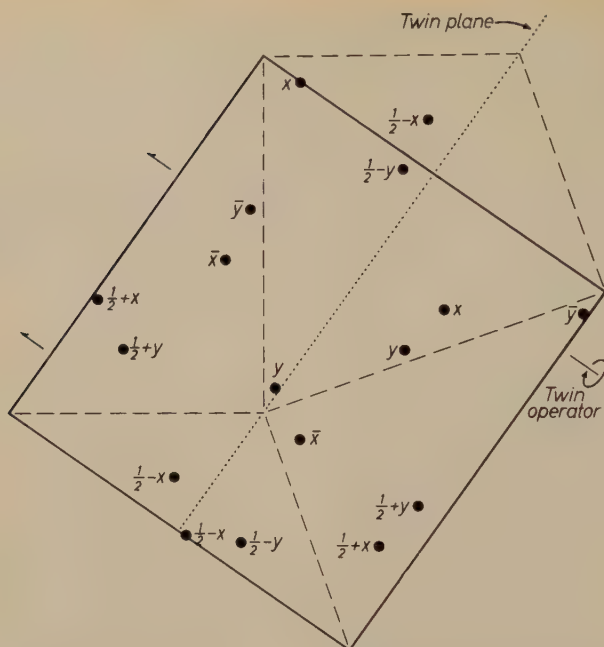


Fig. 5. Derivation of  $P2_1$  by cell twinning of  $P4_12_12$ , with a normal to  $(101)_\alpha$  as rotary twin operator; points to the upper left of the twin plane are the same as in Fig. 4, while those to the lower right have been subjected to the twin operation

Table 3.  $\alpha$ - $\gamma$  space group summary

| $\alpha$ phase       | $\gamma$ phase cell-twinned by      |                         |
|----------------------|-------------------------------------|-------------------------|
|                      | rotation around a normal to $(101)$ | rotation around $[101]$ |
| $P4$                 | $P2_1$                              | $P2$                    |
| $P4_1(P4_3)$         | $P2_1$                              | $P2$                    |
| $P4_1$               | $P2_1$                              | $P2$                    |
| $P\bar{4}$           | $P2_1$                              | $P2$                    |
| $P422$               | $P2_122$                            | $P2_122$                |
| $P4_12_12$           | $P2_1$                              | $P2$                    |
| $P4_122(P4_322)$     | $P2_122$                            | $P2_122$                |
| $P4_12_12(P4_32_12)$ | $P2_1$                              | $P2$                    |
| $P4_222$             | $P2_122$                            | $P2_122$                |
| $P4_22_12$           | $P2_12_12_1$                        | $P2_122_1$              |
| $P4mm$               | $P2_1am$                            | $Pm2m$                  |
| $P\bar{4}2m$         | $P2_122$                            | $P2_122$                |
| $P\bar{4}2_1m$       | $P2_1$                              | $P2$                    |
| $P\bar{4}m2$         | $P2_1am$                            | $Pm2m$                  |



### Conclusions

The concept of cell twinning, as set forth by ITO<sup>6</sup>, is shown by the preceding discussion to be a useful tool in the treatment of some polytypically related structures. The further inclusion of space groups and their interaction with possible cell-twinning operators can enable one to select the proper geometrical operation without initially resorting to complete structure solutions. The borides, as far as the authors know, represent the second system treated in this manner, a similar analysis

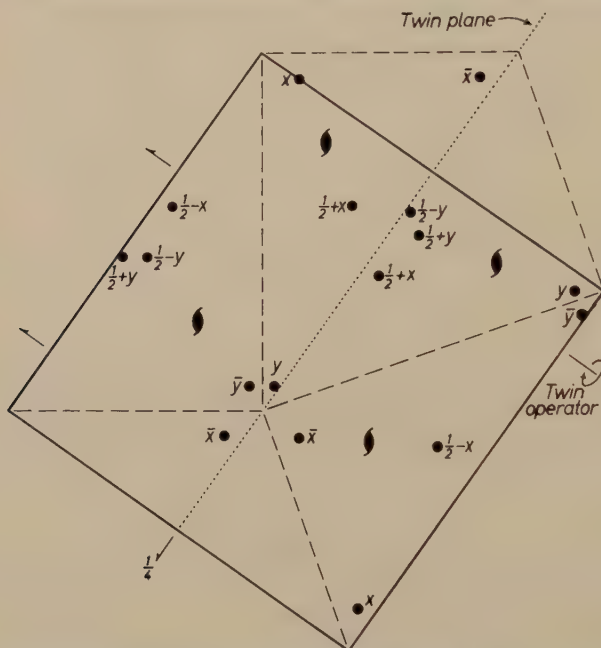


Fig. 7. Derivation of  $\gamma$  AlB<sub>12</sub>  $P2_12_1$  by cell twinning of  $P4_22_12$ , with a normal to  $(101)_\alpha$  as rotary twin operator; compare Fig. 5 legend

having previously been afforded K<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub><sup>9</sup>. These studies, together with the work of ITO<sup>6</sup> and others, demonstrate an increasing necessity for generalizing the concept of twinning to include more than its classical meaning as a defect structure. There is a practical advantage in regarding twinning in a larger sense, to include both structure twinning (the physical, defect aspect) and cell twinning (the geometrical aspect). It is felt that many crystallographic relationships, both encountered and yet to be met with, will be clarified in this manner.

<sup>9</sup> J. A. KOHN and W. D. TOWNES, Polytypism in potassium cobalticyanide, K<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>, Acta Crystallogr. **14** (1961) 617—621.



## Structural study of thalious nitrate III

By S. W. KENNEDY and J. H. PATTERSON

Department of Physical and Inorganic Chemistry  
The University of Adelaide, South Australia

With 1 figure

(Received February 27, 1961)

### Auszug

Die Kristallstruktur der bei Zimmertemperatur stabilen Thalliumnitrat-Modifikation kann der Raumgruppe  $Pbnm$  zugeordnet werden; es ist jedoch auch eine sehr ähnliche Struktur in der Raumgruppe  $Pbn2_1$  möglich. Die Elementarzelle enthält acht Moleküle. Die Tl-Ionen befinden sich in der allgemeinen Punktlage von  $Pbnm$  mit  $x = 0,213$ ,  $y = 0,125$ ,  $z = 0,500$ . Die Ebenen benachbarter  $\text{NO}_3$ -Gruppen stehen nahezu senkrecht aufeinander.

### Abstract

A structure for the room temperature polymorph of thalious nitrate can be based upon the space group  $Pbnm$  but a closely similar structure of space group  $Pbn2_1$  is possible. There are eight molecules per unit cell. The  $\text{Tl}^+$  are situated on general positions of  $Pbnm$  with  $x = 0.213$ ,  $y = 0.125$ ,  $z = 0.500$ . The planes of adjacent nitrate ions are approximately perpendicular to one another.

### Introduction

The  $\text{ABO}_3$  compounds with planar anions are interesting because of differences in ionic character both between compounds and between polymorphs, and because they show a variety of transition mechanisms. In the present work the structure of the room-temperature form of thalious nitrate has been investigated by x-ray diffraction.

The dimensions of the orthorhombic unit cell are<sup>1</sup>

$$a = 6.287 \text{ \AA}, b = 12.31 \text{ \AA}, c = 8.001 \text{ \AA}.$$

---

<sup>1</sup> A. S. T. M. data card No. 7–187. National Bureau of Standards Circular 539, Vol. 6 (1956).

The density<sup>2</sup>, 5.556, corresponds to eight molecules per unit cell. HINDE and KELLETT<sup>3</sup> confirmed that the space group is *Pbmn* or *Pbn2<sub>1</sub>*.

### Experimental

The crystals were obtained as rhombic bipyramids, or as needle-like *b* prisms. No pyroelectric effect could be detected.

As it proved impracticable to grind plates or spheres of suitable size in order to eliminate absorption corrections, a needle-shaped crystal of average diameter about 0.007 cm was chosen.

Diffraction patterns were recorded with a Buerger precession camera, using  $\text{MoK}\alpha$  radiation. Photographs were taken of the first four reciprocal lattice levels perpendicular to the  $a^*$  and to the  $c^*$  axes. The intensities of reflections in the  $hk0$  and  $0kl$  levels were measured with a microphotometer. To make absorption corrections ALBRECHT's method<sup>4</sup> was applied to precession photography<sup>5</sup>.

### The structure determination

It was possible to determine the general arrangement of thallium atoms by assuming that intense reflections are predominantly due to contributions to the structure factors from thallium atoms alone. As the approach is applicable to other fairly simple structures containing a heavy atom, and has some use in preliminary comparison of polymorphs, it seems worth while to give the argument here, although the structure could be determined by proceeding directly to Patterson projections.

All photographs except those of  $n$  levels perpendicular to  $c^*$  with  $n$  odd (in which there are only very faint reflections) show obvious patterns of intense spots. A corresponding unit cell and lattice type were deduced from them<sup>6</sup>.

---

<sup>2</sup> M. BELLATI and L. FINAZZI, Dilatometric experiments on the polymorphic alkaline nitrates and on thallous nitrate. *Atti del reale istituto Veneto di scienze, lettere ed arti*, Vol. 69 II (1910) 1551; *Amer. Chem. Abstr.* **10** (1916) 1125.

<sup>3</sup> R. M. HINDE and E. A. KELLETT, Unit cell and space group of thallous nitrate,  $\text{TlNO}_3$ . *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 383.

<sup>4</sup> G. ALBRECHT, The absorption factor in crystal spectroscopy. *Rev. Sci. Instr.* **10** (1939) 221–222.

<sup>5</sup> S. W. KENNEDY and J. H. PATTERSON, Absorption corrections for the Buerger precession camera. *Rev. Sci. Instr.* **32** (1961) 564–565.

<sup>6</sup> M. J. BUEGER, *X-ray crystallography*. Wiley, New York, 1942, Ch. 22.

All the patterns of intense reflections exhibit the plane group symmetry  $C_{2v}$ . The zero and  $n$  levels perpendicular to  $a^*$  are rectangular nets. There is a lattice point at the origin when  $n$  is even: when  $n$  is odd the net is displaced by half its repeat distance along  $b^*$ . The levels perpendicular to  $c^*$  with  $n$  even are coincident diamond nets. The space-lattice type is accordingly  $C$ -centered orthorhombic.

The dimensions of this cell relative to the full cell are  $a$ ,  $b/2$ ,  $c/2$ . This can be seen by comparing the repeat distances of intense reflections with those of general reflections. In the  $a^*b^*$  projections the length of the diagonal of the diamond along  $a^*$  is twice the repeat distance of general reflections. This spacing corresponds to a sheeting period in the end-centered direct cell of  $a/2$ . The length of the edge of the direct cell is therefore  $a$ . Along  $b^*$  the length of the diagonal of the diamond corresponds to a direct-cell edge of length  $b/2$ . In the rectangular net of the  $b^*c^*$  projections the distance along  $c^*$  between intense reflections is twice the general repeat distance, so that the cell edge is of length  $c/2$ .

This cell, having a volume one quarter of that of the true unit cell, contains two thallium atoms. If these are arranged in accordance with the symmetry deduced they must be placed at the cell corners and  $C$  centres.

In the  $a^*b^*$  projections the intensities of the strong reflections decrease with increasing  $h$  and are undetectable for  $h \geq 6$ . The scattering power of the oxygen and nitrogen atoms would be too small to produce such marked fading. The intensities suggest that the thallium atoms are a short distance along the  $a$  axis from the lattice points of the end-centered cell. Since the displacement is so small that the diffraction pattern at first sight suggests higher symmetry than is actually found, the array of thallium atoms may be said to possess pseudosymmetry<sup>7</sup>.

The general arrangement deduced by considering pseudosymmetry was confirmed by Patterson projections, which also gave the position of the thallium array in the true unit cell and showed that the displacement along  $a$ , expressed as a fraction of  $a$ , was about  $\pm 0.035$ .

For the full unit cell it was confirmed that systematic extinctions indicate the space groups  $Pbnm$  or  $Pbn2_1$ . If the space group is  $Pbnm$  nitrogen atoms must be placed in the mirror planes at  $z = \frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}$  with the nitrate ions either in or normal to the mirror planes. Reflections for which  $k + l = 2n + 1$  in the  $(0kl)$  projection are due only to con-

<sup>7</sup> H. D. MEGAW and M. WELLS. The space group of  $\text{NaNbO}_3$  and  $(\text{Na}_{0.995}\text{K}_{0.005})\text{NbO}_3$ . *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 858–862.

tributions from nitrate ions. The only feasible arrangement consistent with the intensity data has four nitrate ions lying in, and four placed perpendicular to the mirror planes.

The coordinates were determined from Fourier projections and projections from which  $\text{Tl}^+$  contributions had been subtracted, and were refined with difference projections. The nitrate ion was assumed to have the same size and configuration as in sodium nitrate<sup>8</sup>: the N—O distance was taken to be 1.22 Å.

With the notation of the International Tables the coordinate are

$$8d \pm (x, y, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z)$$

$$4c \quad x, y, \frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}.$$

Table 1

|      | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|------|----------|----------|----------|
| 8 Tl | 0.213    | 0.125    | 0.500    |
| 4 N  | 0.297    | 0.371    | 1/4      |
| 4 N  | 0.829    | 0.108    | 1/4      |
| 8 O  | 0.198    | 0.375    | 0.117    |
| 4 O  | 0.516    | 0.361    | 1/4      |
| 4 O  | 0.022    | 0.080    | 1/4      |
| 4 O  | 0.685    | 0.036    | 1/4      |
| 4 O  | 0.782    | 0.207    | 1/4      |

The values of the coordinates are given in Table 1. The *R* factor is 0.15<sub>1</sub>. In calculating this, unobservable reflections due only to nitrate ions were omitted, whilst unobservable reflections to which thallium contributed were given half the minimum observable value. According to CRUICKSHANK'S relation<sup>9</sup>, the estimated standard deviations would be 0.006 Å for Tl, 0.038 Å for O and 0.044 Å for N. The Thomas-Fermi scattering factors<sup>10</sup> for thallium and the scattering factors given by TAHVONEN<sup>11</sup> for oxygen and nitrogen were used. An isotropic temperature factor of  $B = 1.0 \text{ Å}^2$  was applied.

<sup>8</sup> R. L. SASS, R. VIDALE and J. DONOHUE, Interatomic distances and thermal anisotropy in sodium nitrate and calcite. *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 567–570.

<sup>9</sup> D. W. J. CRUICKSHANK, The required precision of intensity measurements for single-crystal analysis. *Acta Crystallogr.* **13** (1960) 774–777.

<sup>10</sup> Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Gebrüder Bornträger, Berlin, 1935.

<sup>11</sup> P. E. TAHVONEN, Die Kristallstruktur des Natriumnitrats und die Atomformfaktoren der Atome in der Nitratgruppe. *Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A, I*, No. 42 (1947).



The structure is shown in Fig. 1. The arrangement of thallous ions closely approximates to a simple tetragonal array. Within adjacent tetragonal subcells the nitrate ions lie alternately normal to the orthorhombic  $c$  axis and nearly normal to the  $b$  axis. Each  $\text{Tl}^+$  is asymmetrically surrounded by oxygen atoms, the closest two being on the same side of the thallous ion and distant 2.4 Å from it.

The possibility was considered that a more symmetrical arrangement of oxygen around thallium would be found in a structure based upon  $Pbn2_1$ . In this structure, the array of  $\text{Tl}^+$  is the same, the atoms

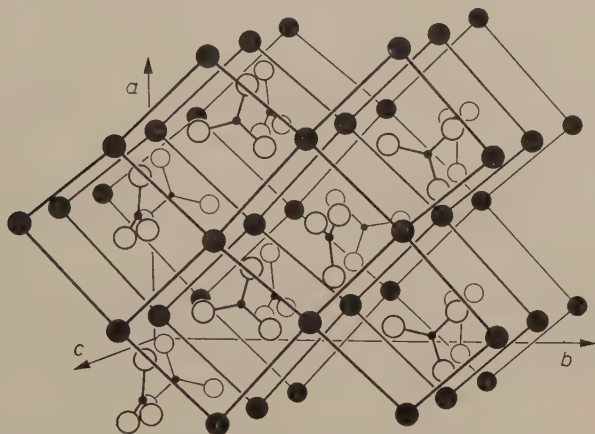


Fig. 1. Structure of thallous nitrate based on  $Pbnm$ . Large dark circles represent thallium, light circles oxygen, and small dark circles nitrogen

being on two sets of fourfold positions with coordinates 0.213, 0.125, 0.500 and 0.213, 0.125, 0. Consideration of reflections due only to contributions from the nitrate ions shows that the arrangement must be closely similar to that previously determined. The Fourier projection  $\rho(xy)$ , with  $\text{Tl}^+$  contributions subtracted, shows that four nitrate ions must be normal or almost normal to the  $c$  axis. However, the other four nitrate ions could be rotated, relative to the previous structure, up to  $15^\circ$  about an N—O bond which is nearly parallel to the  $a$  axis, so that the parameters of two oxygen would be changed from 0.198, 0.375, 0.117 to 0.203, 0.396, 0.121 and from 0.198, 0.375, 0.383 to 0.193, 0.354, 0.379 respectively. The  $R$  factor for this structure is 0.15<sub>4</sub>.

Because of the large differences in scattering factors it does not appear possible to distinguish between these two similar structures by

means of x-ray diffraction data of normal precision, but the present structure is sufficiently precise to allow the mechanism of the transformation at 80 °C to be elucidated.

### Discussion

The structure of  $\text{TlNO}_3$  III appears to be of a type not previously reported. In forming this orthorhombic phase, thallos nitrate differs from rubidium and caesium nitrates, the two lower-temperature polymorphs of which are isomorphous with the higher-temperature phases of thallos nitrate. Whilst some deviation from a symmetrical ionic arrangement might in any case be expected because of the relatively high ionisation potential of thallium (6.1 eV),<sup>12</sup> the type of structure seems to be consistent with the tendency of the  $d^{10}s^2$  electronic structure to undergo asymmetric polarisation<sup>13</sup>.

---

<sup>12</sup> L. H. AHRENS and D. F. C. MORRIS, Ionization potentials and the chemical binding and structure of simple inorganic crystalline compounds-II structure. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3** (1956) 263–269.

<sup>13</sup> J. D. DUNITZ and L. E. ORGEL, "Stereochemistry of ionic solids" in "Advances in inorganic chemistry and radiochemistry", Vol. II, Academic Press, New York, 1960.

## Factor group analysis of a crystal containing linear groups\*

By SHASHANKA S. MITRA

Department of Physics, Ontario Research Foundation  
Toronto, Ontario, Canada

(Received April 19, 1961)

### Auszug

Zur Klassifikation der Rotations-Gitterschwingungen eines Kristalls, der lineare Molekülgruppen enthält, werden explizite Formeln abgeleitet. Die vollständige Faktorgruppenanalyse der Kristalle von Brucit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und die Erläuterung der Auswahlregeln für die fundamentalen Gitterschwingungen werden als Beispiel verwendet.

### Abstract

Explicit formulas are obtained for the classification of the rotatory external modes of a crystal that contains linear molecular groups. A complete factor group analysis of the brucite crystal  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and elucidation of the selection rules for the fundamental modes of vibration of the crystal are presented as an example.

### Introduction

A classification of the infrared and Raman active fundamental modes of oscillation of a crystal into internal (molecular) and external (lattice) vibrations may be accomplished by taking into consideration the factor group of the crystal. The factor group is defined as the group formed by the symmetry elements present in the smallest possible unit cell (Bravais cell), and is isomorphous with one of the thirty two crystallographic point groups.

The derivation of selection rules and the classification of crystal fundamentals can usually be accomplished by two methods. BHAGAVANTAM and VENKATARAYUDU<sup>1</sup> consider the atoms in the unit cell as

\* Taken from a thesis submitted by the author in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy at the University of Michigan, Nov. 1957.

<sup>1</sup> S. BHAGAVANTAM and T. VENKATARAYUDU, Raman effect in relation to crystal structure. Proc. Indian Acad. Sci. A9 (1939) 224–258; S. BHAGAVANTAM, Raman effect in relation to crystal structure: lattice oscillations, Ibid. [A] 13 (1941) 543–563.

a large molecule and the usual method<sup>2</sup> for determining the selection rules and classifying the normal modes of a molecule is applied to this unit-cell group. The other method is the site-group analysis of HALFORD<sup>3</sup> in which the local symmetry of a molecular group in the unit cell is considered. However, it has been pointed out by HORNIG<sup>4</sup> that one may obtain equivalent results by either of the methods.

### Factor group analysis

The space group of a crystal being known one can write down the character table and the irreducible representations of the corresponding isomorphous point group. If  $N$  is the order of the group and  $h_j$  the number of group operations contained in the  $j$ th class, one determines  $N_k$  the number of times a particular irreducible representation  $\Gamma_k$  is contained in another representation  $\Gamma$  by

$$N_k = \frac{1}{N} \sum_j h_j \chi_k(R) \chi'_j(R) \quad (1)$$

where  $\chi_k(R)$  and  $\chi'_j(R)$  are respectively the characters of the group operation  $R$  in the representations  $\Gamma_k$  and  $\Gamma$ . By a specific choice of the representation,  $\Gamma$ , and its appropriate characters,  $\chi'_j(R)$  one can not only classify the normal modes but can also derive the selection rules for the infrared and Raman activities. BHAGAVANTAM and VENKATARAYUDU<sup>5</sup> have given explicit expressions for  $\chi'_j(R)$  for the total number of normal modes ( $n_i$ ), acoustic ( $T$ ), translatory ( $T'$ ) and rotatory ( $R'$ ) external modes, and also for the electric dipole moment vector and the symmetric tensor representations needed for the elucidation of the spectral activities. The number of internal modes ( $n_i'$ ) in various irreducible representations are obtained by subtracting  $T$ ,  $T'$  and  $R'$  from the total number of normal modes.

The expressions given by BHAGAVANTAM and VENKATARAYUDU are not, however, suitable for crystals containing linear ions or molecules, for these groups have only two degrees of rotational freedom.

<sup>2</sup> J. E. ROSENTHAL and G. M. MURPHY, Group theory and vibrations of polyatomic molecules. *Rev. Mod. Physics* **8** (1936) 317–346.

<sup>3</sup> R. S. HALFORD, Motions of molecules in condensed systems. *J. Chem. Physics* **14** (1946) 8–15.

<sup>4</sup> D. F. HORNIG, The vibrational spectra of molecules and complex ions in crystals. *J. Chem. Physics* **16** (1948) 1063–1076.

<sup>5</sup> S. BHAGAVANTAM and T. VENKATARAYUDU, "Theory of groups and its application to physical problems". Andhra University, Waltair 1951.



Since there are a large number of crystals that contain linear molecules or ions like BrCN, OH, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> etc., it is felt that explicit expressions for the classification of the normal modes of such crystals are desirable to obtain.

Let  $\omega_R(s-p)$  represent the number of polyatomic groups that remain invariant under an operation  $R$ , where  $s$  is the total number of groups in the unit cell and  $p$  is the number of monatomic groups, which are excluded because they have no rotational degrees of freedom. For polyatomic groups with three degrees of rotational freedom, one has

$$\chi'_j(R') = [\omega_R(s-p)](1 \pm 2 \cos \Phi_R) \quad (2)$$

where  $(1 \pm 2 \cos \Phi_R)$  is the character of the transformation matrix for the angular momentum vector. Plus and minus signs are respectively for proper and improper rotations.

### Linear molecules or ions

Let us consider the molecular axis to be along the  $Z$  axis for a linear molecular group. The transformation matrices for the angular momentum in the case of two degrees of freedom are given by

$$\begin{bmatrix} P'_x \\ P'_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \pm \cos \Phi_R & \pm \sin \Phi_R \\ \mp \sin \Phi_R & \pm \cos \Phi_R \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_x \\ P_y \end{bmatrix} \quad (3)$$

for the symmetry operations  $C(\Phi_R)$  and  $S(\Phi_R)$ , and

$$\begin{bmatrix} P'_x \\ P'_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_x \\ P_y \end{bmatrix} \quad (4)$$

for the operations  $C_2(\theta)$  and  $\sigma_v$ . Therefore the characters are  $\pm 2 \cos \Phi_R$  for proper and improper rotations around the  $Z$  axis, and they are zero for rotations around axes perpendicular to  $Z$ , and for reflections in planes containing the  $Z$  axis. Symbolically the character for the representation of the rotatory modes in the case of linear molecules may thus be written as

$$\chi'_j(R') = [\omega_R(s-p)] \chi'_j(P) \quad (5)$$

where

$$\chi'_j(P) = \begin{cases} \pm 2 \cos \Phi_R & \text{for } C(\Phi_R) \text{ and } S(\Phi_R) \\ 0 & \text{for } C_2(\theta) \text{ and } \sigma_v. \end{cases} \quad (6)$$

The number of rotatory external oscillations for linear groups occurring in a particular symmetry species may now be obtained from equation (1) by substituting for  $\chi'_j(R')$  from equation (5).



### Normal modes of oscillation in brucite

Brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  crystal, which contains the linear hydroxyl ions, is considered as an example. The crystal belongs to the space group  $D_{3d}^3(P\bar{3}m)$  with one formula unit per unit cell. The atomic positions are now completely known<sup>6</sup>. The OH radicals are alligned parallel to the unique  $c$  axis of the crystal. The character table with the activities and the classification of the normal modes is given in Table 1. Exclusive of the acoustic modes ( $T$ ) there are ten external modes distributed among two doubly degenerate vibrations of the rotatory type ( $R'$ ) and two non-degenerate and two doubly degenerate oscillations of the translatory type ( $T'$ ) representing the vibrations of the hydroxyl groups as a whole relative to the magnesium ion. Since the hydroxyl ions are the only molecular groups present in the crystal, all the internal modes  $n'_i$  belong to them. The unit cell of brucite contains two OH ions. It is expected that the hydroxyl stretching mode should split into two in the crystal. All the centrosymmetric  $g$  modes are Raman active and forbidden in the infrared whereas the antisymmetric  $u$  modes are permitted in the infrared but inactive in the Raman scattering.

### Acknowledgement

The author is highly grateful to Prof. C. W. PETERS and Prof. K. T. HECHT for their interest in the work.

---

<sup>6</sup> H. D. MEGAW, The thermal expansion of certain crystals with layer lattices. Proc. Roy. Soc. [London] [A] **142** (1933) 198–214; J. D. BERNAL and H. D. MEGAW, The function of hydrogen in intermolecular forces. Ibid. [A] **151** (1935) 384–420; H. E. PETCH and H. D. MEGAW, Crystal structure of brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in relation to infrared absorption. J. Opt. Soc. Amer. **44** (1954) 744–745; H. E. PETCH, Location of the hydrogen atoms in the unit cell of portlandite. Physic. Rev. **99** (1955) 1635–1636; D. D. ELLEMAN and D. WILLIAMS, Proton positions in brucite crystals. J. Chem. Physics **25** (1956) 742–744; W. R. BUSING and H. A. LEVY, Neutron diffraction study of calcium hydroxide. J. Chem. Physics **26** (1957) 563–568.

## Kurze Originalmitteilung

### Tetrahedral coordination of the *bis*-N-butylsalicylaldimine complexes of bivalent Zn and Co

By EDOARDO FRASSON and CARLO PANATTONI

Centro di Strutturistica Chimica del C.N.R.  
Padova, Italia

With 3 figures

(Received May 9, 1961)

#### Auszug

Die Raumgruppe von *bis*-N-butylsalicylaldimin-Zn ist  $P\bar{4}$ . Die Gitterkonstanten sind  $a = 14,21 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,33 \text{ \AA}$ . Aus Pulveraufnahmen folgt Isomorphie des Zn-Komplexes mit dem homologen Co-Komplex. Die tetraedrische Koordination der Metalle in diesen Komplexen folgt aus kristallographischen Betrachtungen und aus der Patterson-Symmetrie.

#### Abstract

Crystals of *bis*-N-butylsalicylaldimine-Zn belong to the space group  $P\bar{4}$ ; the lattice constants are  $a = 14.21 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.33 \text{ \AA}$ . The isotypism of the homologous Zn and Co complexes follow from the comparison of powder data. Evidence of tetrahedral coordination in these complexes has been also found.

In the course of investigations of the stereochemistry of the complex compounds of bivalent metals such as Co, Ni, Cu, Zn with N-substituted salicylaldimines in collaboration with the "Istituto di Chimica Generale" of the University of Florence, an x-ray study of the *bis*-N-butylsalicylaldimine-Zn and -Co complexes was undertaken.

The pale yellow needles of *bis*-N-butylsalicylaldimine-Zn were examined with a precession camera to determine the space group, and with a Weissenberg camera to collect the intensities. The tetragonal unit cell has the following cell dimensions:  $a = 14.21 \pm 0.06 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.33 \pm 0.02 \text{ \AA}$ . The pycnometric density is  $1.26 \text{ g/cm}^3$  and the calculated density for two molecules in the unit cell  $1.30 \text{ g/cm}^3$ . No systematic absences are found, therefore the space group can be either  $P4 - C_4^1$  or  $P\bar{4} - S_4^1$ . The heavy atom must be located on a twofold axis; according to the Patterson projection on (001) the position of the Zn atom in the cell is  $0 \frac{1}{2} z$  and  $\frac{1}{2} 0 z$ . Examination of the Patterson projection on (100) shows that the fourfold axes at  $0 0 z$  and at  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$  are inversion axes. It follows that the space group is  $P\bar{4}$ .



The symmetry of the cell and the position of the coordinating atoms allow two possibilities of molecular structure; the first is that the molecule is planar and lies on the (001) plane, the second is that there is no planarity. The first possibility is excluded by the Patterson projection on (100), thence it follows that the molecule must not be planar. The second item of

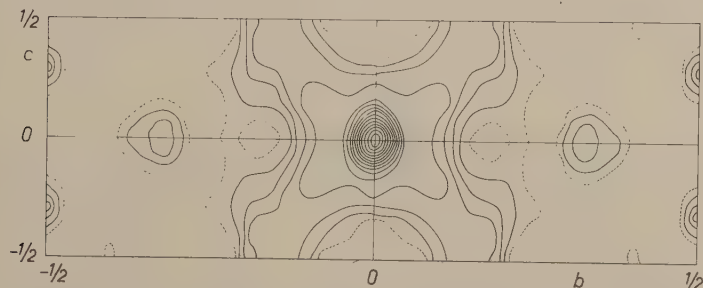


Fig. 1. Patterson projection on (100). Arbitrary but equal intervals

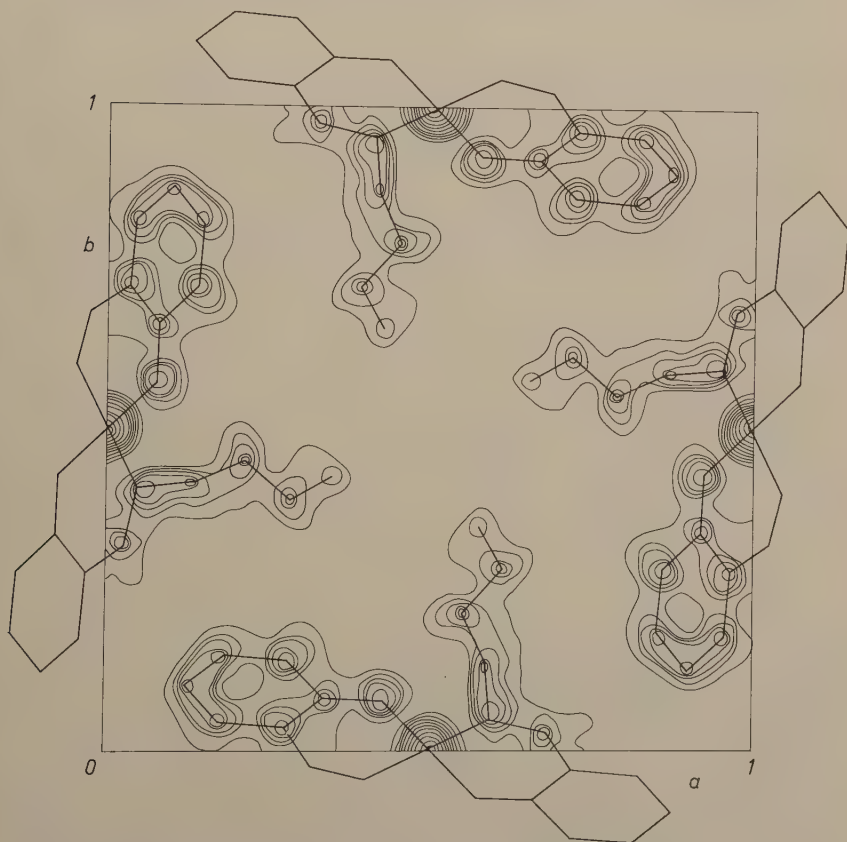


Fig. 2. Electron density projection on (001). Arbitrary but equal intervals

information we can deduce from the Patterson projection on (100) (see Fig. 1) is that the arrangement of the molecule is that of a regular tetrahedron.

This model has been checked, and the Fourier projections on (001) and (100) have been calculated using the signs of the calculated structure factors. The Fourier projections shown in Fig. 2 and 3 confirm the tetrahedral coordination of the Zn in this compound. The discrepancy factors for the  $hk0$  and for the  $0kl$  reflections are respectively 0.16 and 0.23. Further refinement is being undertaken to determine the best values of bond distances and angles.

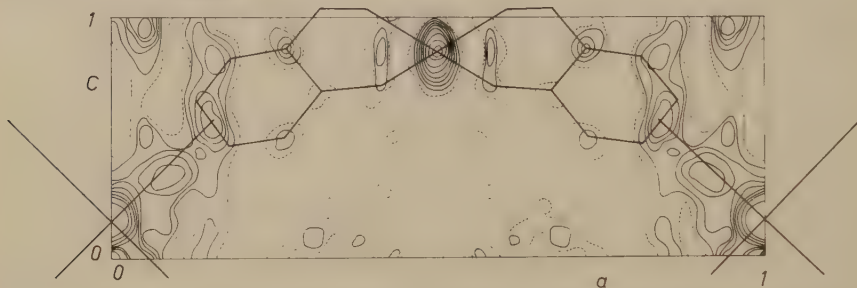


Fig. 3. Electron density projection on (100). The butyl radical has not been drawn. Contours at arbitrary but equal intervals

The powders of *bis*-N-butylsalicylaldimine-Zn and of the homologous red compound of bivalent Co have been examined with the large-angle diffractometer. From this examination it can be concluded that these compounds are isotypic, and the Table 1 gives a list of the reflections of both complexes.

Table 1. (CuK $\alpha$  radiation)

| Zn complex | Co complex | Zn complex | Co complex | Zn complex | Co complex |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $2\theta$  | $I_{rel}$  | $2\theta$  | $I_{rel}$  | $2\theta$  | $I_{rel}$  |
| 6.25       | 27         | 6.25       | 30         | 25.00      | 85         |
| 8.85       | 243        | 8.80       | 222        | 25.75      | 52         |
| 10.00      | 10         | 9.95       | 20         | 26.45      | 24         |
| 11.05      | 10         | 11.00      | 45         | 27.85      | 131        |
| 12.40      | 91         | 12.45      | 104        | 30.00      | 42         |
| 13.80      | 34         | 13.80      | 34         | 30.75      | 35         |
| 17.75      | 19         | 17.65      | 23         | 31.25      | 22         |
| 19.65      | 218        | 19.80      | 143        | 31.85      | 23         |
| 20.70      | 35         | 20.75      | 18         | 32.65      | 15         |
| 21.70      | 106        | 21.60      | 53         | 35.50      | 68         |
| 22.45      | 20         | 22.50      | 11         | 36.65      | 47         |
| 24.20      | 27         | 24.25      | 30         | 37.75      | 28         |
|            |            |            |            | 24.90      | 26         |
|            |            |            |            | 25.80      | 34         |
|            |            |            |            | 26.65      | 7          |
|            |            |            |            | 28.00      | 34         |
|            |            |            |            | 30.10      | 16         |
|            |            |            |            | 30.75      | 33         |
|            |            |            |            | 31.30      | 9          |
|            |            |            |            | 32.05      | 27         |
|            |            |            |            | —          | —          |
|            |            |            |            | 35.65      | 50         |
|            |            |            |            | 36.80      | 27         |
|            |            |            |            | 38.00      | 13         |
|            |            |            |            | 39.75      | 10         |
|            |            |            |            | 40.40      | 18         |
|            |            |            |            | 41.90      | 8          |
|            |            |            |            | 42.65      | 9          |
|            |            |            |            | 43.80      | 11         |
|            |            |            |            | 44.80      | 22         |
|            |            |            |            | 45.75      | 42         |
|            |            |            |            | 51.70      | 12         |
|            |            |            |            | 52.70      | 15         |
|            |            |            |            | 54.35      | 18         |
|            |            |            |            | 55.15      | 36         |
|            |            |            |            | 57.60      | 14         |
|            |            |            |            | 39.70      | 13         |
|            |            |            |            | —          | —          |
|            |            |            |            | —          | —          |
|            |            |            |            | —          | —          |
|            |            |            |            | 45.00      | 20         |
|            |            |            |            | 45.90      | 21         |
|            |            |            |            | 51.75      | 17         |
|            |            |            |            | 52.80      | 14         |
|            |            |            |            | 54.70      | 16         |
|            |            |            |            | 55.55      | 16         |
|            |            |            |            | 57.90      | 14         |

The tetrahedral coordination of the Co in this complex has been already proposed by SACCONI *et al.*<sup>1</sup> on the basis of magnetic susceptibility determinations.

<sup>1</sup> L. SACCONI, M. CIAMPOLINI, F. MAGGIO and F. P. CAVASINO, Ricerche sui complessi del cobalto (II) con salicilaldimine N-sostituite. Atti Acc. Scienze Lett. Arti Palermo [4] 19 (1960) 142—153.

## Buchbesprechung

K. SAGEL, Tabellen zur Röntgen-Emissions- und Absorptions-Analyse. (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Bd. 9.) Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959. 135 Seiten, mit 23 Abbildungen im Text und 5 Tafeln, Format 8°. Gebunden in Plastik, Preis DM 27,—.

Die Röntgenspektroalanalyse wird heute auch in ihrem Ursprungsland beachtet und immer mehr angewandt. Es gibt aber noch keinerlei moderne, zusammenfassende deutsche Darstellung der Methode und ihrer Hilfsmittel. SAGELS Tabellenbuch findet daher ein verbreitetes und sicher wohlwollendes Interesse vor.

Das Äußere des Buches wirkt sehr günstig. Es ist flexibel und strapazierbar in Plastik gebunden, dünn, handlich und von einem Format, das die Tabellen übersichtlich zur Geltung bringt. Satz und Druck zeigen die beim Springer-Verlag gewohnten Qualitäten.

Der Inhalt zwingt dagegen zu erheblicher Kritik. Diese trifft zunächst den 36seitigen Textteil, der einen Grundriß der Röntgenspektroskopie und Erklärungen zu den nachfolgenden 41 Tabellen und Diagrammen enthält. Leider enthält der Text einen ganz ungewöhnlichen Schatz an Schreibfehlern, Auslassungen, unrichtigen und antiquierten Bezeichnungen, vor allem aber an schiefen, unverständlichen, irreführenden oder falschen Darstellungen, die oft ernsthafte Zweifel an der Sachkenntnis des Verfassers aufkommen lassen. Allein auf den ersten vier Textseiten muß man sich an die Bezeichnung „tabularische Hauptlinien“ (Diagrammlinien) und an die Schreibweise „ $K_\alpha$ ,  $L_\alpha$ “ etc. gewöhnen; man erfährt, daß Kathodenstrahlen „Photoelektronen“ auslösen, daß  $j$  die Spinquantenzahl bedeutet und daß ein Atom im Röntgen-Niveauschema die Energie Null besitzt, wenn es ein äußeres Elektron verloren hat. Da hier schließlich noch eine Reihe weniger eklatanter Mängel hinzukommt und der Text in diesem Stil weitergeht, muß auch der geneigteste Leser die Geduld verlieren.

Die elementaren Grundlagen werden unnötig breit erklärt. Sollte der Text als Einführung für Anfänger gedacht sein, so ist in Kauf genommen, daß das ganze Werk weder dem Neuling noch dem Erfahrenen von ungeteiltem Nutzen sein kann. Manche Dinge, wie z. B. die Rosselandsche Intensitätsformel auf S. 19, sind gewiß ganz überflüssig. Andererseits wird Wichtigeres, z. B. die quantitativen Analysenmethoden, stellenweise so knapp und verworren behandelt, daß es selbst der Eingeweihte nur mühsam versteht. Man erwartet von dem Text vielmehr die Konzentration und Prägnanz eines guten Repetitoriums und einen höheren Informationsgehalt in praktischen Fragen.

Des Lesers Erfahrungen mit dem Textteil beeinträchtigen von vornherein das Vertrauen in die Zuverlässigkeit der Tabellen. Eine sachliche Prüfung bestätigt den bösen Verdacht. Obwohl in Tabellen nur Stichproben möglich sind, fällt es nicht schwer, eine beachtliche Liste von Fehlern, Lücken, Unstimmigkeiten und unerklärlichen Unterschieden gegenüber anderen modernen Tabellenwerken aufzustellen. Dazu einige Beispiele: Tab.15 enthält für Kochsalz und Quarz (10 $\bar{1}1$ ) falsche Netzebenenabstände; die ganze Tab.21 wurde mit dem falschen Wert von Quarz berechnet. Die Tab.31 enthält unter den ungewohnten Symbolen Co :  $K2\alpha_2$ , Cu :  $K3\alpha_1$  und Ni :  $K4\alpha_2$  Wellenlängen, die mit den Werten an anderen Stellen nicht zusammenstimmen; Co :  $K2\alpha_1$ , Co :  $K2\alpha_2$  und Fe :  $K1\beta_1$  treten doppelt auf, je einmal mit falscher Wellenlänge. Exemplarisch ist das Periodische System der Tab.34; es entspricht genau dem Stand von 1924 und enthält überdies zwei Druckfehler. — Wer eine gute Messung zu verarbeiten hat, wird auf die Hilfe solcher Tabellen möglichst verzichten.

Die Auswahl der Tabellen ist in gewissem Maße Geschmackssache. Immerhin wäre es zweckmäßig, die Tab.3 und 32 (relative Linienintensitäten) in einer einzigen, kürzeren aufgehen zu lassen. Die Tab.28, eine vierstellige Sinustafel, ist für die ihr zugedachten Präzisionsbestimmungen der Wellenlängen ungeeignet. Die Tab.29 und 30,1 (Brechungskorrektur) besitzen vermutlich kaum eine praktische Bedeutung. Dafür könnten Tab.30,2 (Brechungskorrektur) um einige bekannte Spektrometerkristalle, Tab.9 und 12 (Linien- und Kantenverschiebung) um einige Elemente und Verbindungen sowie Tab.33 um einige allgemein brauchbare Referenzlinien ergänzt werden. Wenn schon im Text der Wärmeausdehnung der Kristalle eine gewisse Bedeutung zuerkannt wird, so dürfte eine Tabelle der Ausdehnungskoeffizienten nicht fehlen.

Ein Tabellenwerk zu verfassen, verlangt Sachkenntnis und Sorgfalt. Hier hat der Autor seinem Werk wenigstens die Sorgfalt vorenthalten. Zwar werden viele mangels anderer Hilfsmittel das Buch erwerben, doch kann nichts darüber hinwegtäuschen, daß es bestenfalls einen geeigneten Entwurf darstellt. Man wünscht dem Werk bald und dringend eine von Grund auf überarbeitete zweite Auflage oder — eine Konkurrenz.

*B. Kern*



## International Union of Crystallography

### World List of Crystallographic Computing Programs

The Commission on Crystallographic Computing is compiling a list of existing computer programs relating to crystallography and associated subjects. Information for this list, which is being prepared under the general editorship of D. SHOEMAKER (M.I.T., Cambridge, Mass. U.S.A.), is solicited in the form already adopted for the Computer Program Listing of the American Crystallographic Association.

All programs reported for the ACA list by 1 January 1962 will be automatically included. Present entries in that list should be made complete as to status, availability, and (where desirable) a short abstract. Other programs should be reported by 1 January 1962 *in a prescribed form*. Instructions and forms for this purpose are available from the appropriate machine consultant or regional correspondent, as listed below, to whom application should be made.

S. ÅSBRINK (Inst. of Inorg. and Phys. Chem., U. of Stockholm, Kungstengatan 45, Stockholm, Sweden): *Scandinavia*

D. W. J. CRUICKSHANK (Chemistry Dept., U. of Leeds, Leeds, England): *PEGASUS*

T. HAHN (Mineralogisches Inst., U. of Frankfurt, Senckenberg-Anlage 30, Frankfurt/Main, Germany): *Austria, Germany, Switzerland*

A. LÍNEK (Inst. of Techn. Physics, Academy of Sciences, Cukrovarnická 10, Prague, Czechoslovakia): *Bulgaria, Czechoslovakia, Hungary, Poland, Roumania*

P. MERIEL (C.E.N. Saclay, B.P. 2, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise, France): *France, Portugal, Spain*

C. PANATTONI (Ist. di Chimica Organica, U. of Padova, Padova, Italy): *Italy, Yugoslavia*

M. A. PORAY-KOSHITS (Inst. of Crystallography, Academy of Sciences, Pyzhevsky Per. 3, Moscow B-17, U.S.S.R.): *U.S.S.R.*

- D. ROGERS (Imperial College, U. of London, London S.W. 7, England):  
*ZEBRA*; *Australia, New Zealand, Union of South Africa; U.K.*
- J. S. ROLLETT (Computing Lab., U. of Oxford, South Parks Road,  
Oxford, England): *DEUCE, MERCURY*
- D. SAYRE (Res. Lab., IBM Corp., Yorktown Heights, N.Y., U.S.A.):  
*Canada, U.S.A.*
- D. W. SMITS (Mathematisch Inst., U. of Groningen, Reitdiepskade 4,  
Groningen, Netherlands): *Belgium, Netherlands*
- Y. TAKÉUCHI (Dept. of Mineralogy, U. of Tokyo, Motofujimachi, Bun-  
kyoku, Tokyo, Japan): *Japan*

All enquiries not specified above should be made to the Chairman of the Commission on Crystallographic Computing, G. A. JEFFREY, (Cryst. Lab., U. of Pittsburgh, Pittsburgh 13, Pa., U.S.A.).

## Röntgenographische Kristallstrukturanalyse von *p,p'*-Dichlordiphenylamin\*

Von K. PLIETH und G. RUBAN

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem und Max-Volmer-Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin

*I. N. Stranski zum 65. Geburtstag*

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. September 1961)

### Abstract

*p,p'*-dichloro-diphenylamine is monoclinic with the space group  $C_{2h}^5-P2_1/a$  and with lattice constants  $a = 14.36 \pm 0.05$ ,  $b = 12.63 \pm 0.08$ ,  $c = 6.05 \pm 0.05$  Å,  $\beta = 96.0^\circ \pm 0.5^\circ$  (from Laue, rotation and Weissenberg photographs). The density at  $20^\circ$  is  $1.434 \pm 0.001$  g/cm<sup>3</sup>. The unit cell contains four molecules. The parameters of the chlorine, nitrogen and carbon atoms were determined from two-dimensional Patterson and Fourier syntheses and refined. For the intermolecular and intramolecular atomic distances the usual values or slight deviations therefrom were found; but for the valences angle of the N atom a much greater value than normal was found ( $133.6^\circ$ ).

### Auszug

*p,p'*-Dichlordiphenylamin kristallisiert nach den ausgewerteten Laue-, Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen in der monoklinen Raumgruppe  $C_{2h}^5-P2_1/a$  mit den Gitterkonstanten:  $a = 14,36 \pm 0,05$ ,  $b = 12,63 \pm 0,08$ ,  $c = 6,05 \pm 0,05$  Å,  $\beta = 96,0^\circ \pm 0,5^\circ$ ,  $\rho_{20^\circ} = 1,434 \pm 0,001$  g/cm<sup>3</sup>. Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten. Die Chlor-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Atomparameter werden mit Hilfe von zweidimensionalen Patterson- und Fourier-Synthesen bestimmt und verfeinert. Für die intermolekularen und intramolekularen Atomabstände werden übliche oder geringfügig abweichende Werte gefunden, für den Valenzwinkel am Stickstoffatom dagegen eine starke Aufspreizung ( $133,6^\circ$ ).

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die röntgenographische Bestimmung der vollständigen Kristallstruktur des *p,p'*-Dichlordiphenylamins, insbesondere zur Ermittlung des Valenzwinkels am Stickstoffatom. Die in diesem Zusammenhang bereits früher begonnene

\* Auszug aus der Dissertation, Freie Universität Berlin, 1961.

röntgenographische Untersuchung der entsprechenden Jodverbindung, des *p,p'*-Dijoddiphenylamins, wurde nicht fortgesetzt, da das große Streuvermögen der Jodatome eine genauere Bestimmung der Parameter aller übrigen Atome geringeren Streuvermögens außerordentlich erschwerte.

Das aus Diphenylamin durch Benzoylierung<sup>1</sup>, Chlorierung<sup>2</sup> und anschließende hydrolytische Abspaltung der Benzoylgruppe<sup>3</sup> dargestellte Dichlordiphenylamin besaß nach mehrmaligem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 77 bis 79°. Aus Petroläther resultierten nach dem Eindunsten bei Zimmertemperatur gut ausgebildete Kristallnadeln mit ca. 0,1 bis 2 cm Länge und rautenförmigem Querschnitt; der Durchmesser betrug bis zu 0,1 cm. Es gelang nicht, durch Wahl anderer Lösungsmittel Kristalle mit nicht nadelförmigem Habitus für Röntgenaufnahmen um Achsen senkrecht zur Nadelrichtung [001] zu züchten. Aus Toluol kristallisierten auch Nadeln, aber mit rechteckigem Querschnitt; hierbei handelte es sich jedoch um Zwillinge mit [100] als Zwillingssebene.

Die Gitterkonstanten wurden nach verschiedenen Methoden bestimmt, und zwar aus den Weissenberg-Aufnahmen, aus den Schichtlinienabständen von Drehkristallaufnahmen, aus asymmetrischen Drehkristallaufnahmen sowie mittels Teilkreis und Zählrohr. In allen Fällen wurde  $\text{CuK}\alpha$ -Röntgenstrahlung mit Ni-Filter verwendet; gewogener Mittelwert der Wellenlängen<sup>4</sup> der  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ -Linie: 1,5418 Å. Nach Verfeinerung mittels „steepest descent“ ergaben sich die folgenden Elementardimensionen der primitiven monoklinen Zelle:  $a = 14,36 \pm 0,05$ ,  $b = 12,63 \pm 0,08$ ,  $c = 6,05 \pm 0,05$  Å,  $\beta = 96,0^\circ \pm 0,5^\circ$ . Hieraus folgte für das Volumen der Elementarzelle  $V_a = 1092 \pm 20$  Å<sup>3</sup>. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode in Thouletscher Lösung zu  $\rho_{20^\circ} = 1,434 \pm 0,001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  bestimmt. Mit einem Molekulargewicht  $M = 238,11 \text{ g/Mol}$  und der Masse eines Wasserstoffatoms  $m_{\text{H}} = 1,6729 \cdot 10^{-24} \text{ g}$  ergibt sich die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle experimentell zu  $Z_{\text{exp.}} = 3,93 \pm 0,07$ ; für  $Z_{\text{theor.}} = 4$  beträgt die Röntgendichte  $\rho_x = 1,459 \pm 0,027 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

<sup>1</sup> A. W. HOFMANN, Beiträge zur Kenntnis der Kohlenteerfarbstoffe: I. Diphenylamin. Ann. Chem. **132** (1864) 160–167.

<sup>2</sup> A. BERNTHSEN, Die Acridine. Ann. Chem. **224** (1884) 1–56.

<sup>3</sup> A. CLAUS und H. SCHAARE, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin. Ber. dtsh. chem. Ges. **1** (1882) 1285–1288.

<sup>4</sup> G. SWITZER, J. M. AXELROD, M. L. LINDBERG and E. S. LARSEN, Tables of  $d$  spacings for angle  $2\theta$ . U.S. Dep. of Interior, Geol. Surv., Circ. 29, Aug. 1948.



Laue-Aufnahmen senkrecht zur Nadelrichtung lassen deutlich eine zweizählige Achse und senkrecht dazu eine Spiegelebene erkennen. Hieraus ergibt sich die Laue-Symmetrie  $C_{2h}-2/m$  der monoklinen Holoedrie.

Aus den beobachteten Auslöschungsgesetzen:

( $hkl$ ) in allen Ordnungen vorhanden,

( $h0l$ ) nur mit  $h = 2n$  vorhanden,

( $0k0$ ) nur mit  $k = 2n$  vorhanden,

folgte<sup>5a</sup> als charakteristische Raumgruppe:  $C_{2h}^5-P2_1/a$ . Durch eine ausführliche Diskussion nach BRANDENBERGER und NIGGLI<sup>6</sup> ließen sich die übrigen möglichen Raumgruppen ausschließen.

Die Intensitäten der Reflexe ( $hkl$ ) und ( $0kl$ ) wurden aus Äquatoraufnahmen mittels integrierender Weissenberg-Kamera<sup>7</sup> bestimmt. Im mittleren Bereich der Reflexschwärzung wurde mit einem Mikrophotometer, ausgerüstet mit Elektronenvervielfachern und UV-Registrierung, photometriert; zur Eichung dienten Stufenkeile. Stärkere Reflexe wurden nach der Mehrfachfilmtechnik, schwächere durch visuelle Schätzung bestimmt.

Der Einfluß der Absorption wurde besonders untersucht. Wegen der relativ geringen Größe des linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu = 49,9 \text{ cm}^{-1}$  und der gleichmäßigen Kristallquerschnitte genügte das von HENDERSHOT<sup>8</sup>, ALBRECHT<sup>9</sup>, HERMANN<sup>10</sup>, ROBERTSON und WHITE<sup>11</sup> entwickelte Näherungsverfahren. Zur Vereinfachung dieser besonders bei vielen Rasterpunkten recht mühseligen Methode wurde eine speziell konstruierte Pappschablone mit Winkelteilung sowie festem und

<sup>5</sup> Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Bornträger, Berlin (1935); a) Band 1, b) Band 2.

<sup>6</sup> E. BRANDENBERGER, Systematische Darstellung der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln trikliner, monokliner und rhombischer Raumsysteme. Z. Kristallogr. **68** (1928) 330–362.

E. BRANDENBERGER und P. NIGGLI, Die systematische Darstellung der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln. Z. Kristallogr. **68** (1928) 301–329.

<sup>7</sup> E. H. WIEBENGA and D. W. SMITS, An integrating Weissenberg apparatus for x-ray analysis. Acta Crystallogr. **3** (1950) 265–267.

<sup>8</sup> O. P. HENDERSHOT, Absorption factor for the rotating crystal method of crystal analysis. Rev. Sci. Instr. **8** (1937) 324–326.

<sup>9</sup> G. Albrecht, The absorption factor in crystal spectroscopy. Rev. Sci. Instr. **10** (1939) 221–222.

<sup>10</sup> C. HERMANN, Methodisches zur Fourier-Analyse. Z. Elektrochem. **46** (1940) 425–436.

<sup>11</sup> J. M. ROBERTSON and J. G. WHITE, The crystal structure of coronene: A quantitative x-ray investigation. J. Chem. Soc. **1945**, 607–617.

beweglichem Schenkel in Exponentialteilung ( $e^{-\mu x}$ , entsprechend dem Maßstab der Zeichnung) verwendet. An Hand von zehn ausgewählten repräsentativen ( $hk0$ )-Reflexen, deren Intensitäten an zwei Kristallnadeln von gleichem Durchmesser, aber verschiedenem Habitus (rechteckiger bzw. rautenförmiger Querschnitt) vermessen wurden, konnten quantitative Absorptionsbetrachtungen in Abhängigkeit von Kristallform und Anzahl der Rasterpunkte durchgeführt werden. Hierbei ließ sich zeigen, daß der Einfluß der Absorption im vorliegenden Falle gering

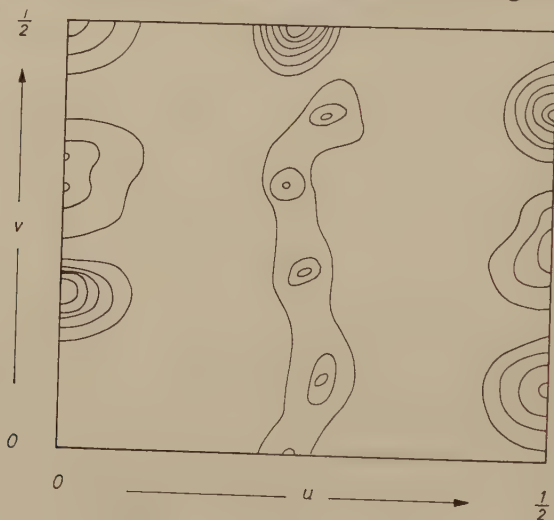


Abb. 1. Patterson-Diagramm  $P(u, v)$

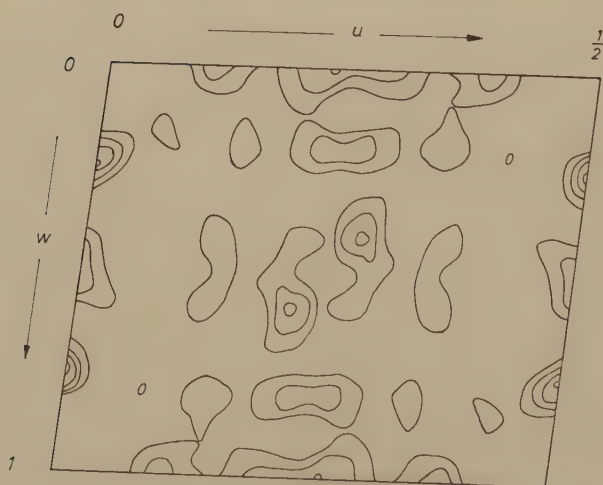


Abb. 2. Patterson-Diagramm  $P(u, w)$

und daher zu vernachlässigen ist. Weiterhin folgte, daß eine Berücksichtigung der Absorption sogar unvorteilhaft sein kann, besonders dann, wenn nur ein einziger Rasterpunkt gewählt wird. Der bisweilen in Veröffentlichungen geübte Brauch, Absorptionswerte „für einen repräsentativen Strahlenweg im Kristall“ anzugeben, muß demnach mit Skepsis beurteilt werden, sofern nicht zylindrisch geschliffene Kristalle Verwendung finden.

In dem Bemühen, zur leichteren Lösung des Phasenproblems zunächst die Chlorlagen zu bestimmen (Schweratommethode), wurden

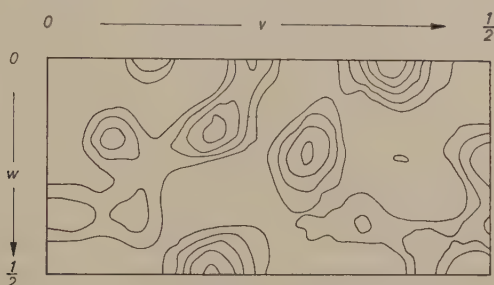


Abb. 3. Patterson-Diagramm  $P(v, w)$

Patterson-Synthesen in allen drei Projektionen berechnet. Das Ergebnis einer solchen Synthese in der Projektion [001] zeigt Abb. 1. Die Durchführung der Summationen bei den übrigen beiden Patterson-Projektionen [010] und [100] (Abb. 2 und 3) erfolgte, ebenso wie bei den späteren Fourier-Synthesen, mit Hilfe der mechanischen Analogierechenmaschine nach HOPPE und PANNKE<sup>12</sup>. Sämtliche Maxima eines Diagramms beginnen mit der gleichen Höhenlinie. Das starke Maximum im Nullpunkt ist bei allen drei Diagrammen weggelassen.

Aus der charakteristischen Anordnung der Patterson-Maxima bei den Projektionen  $P(u, v)$  und  $P(u, w)$  in Reihen senkrecht zur  $u$ -Richtung konnte geschlossen werden, daß die Moleküle in Schichten parallel zur  $y, z$ -Ebene mit Schichtabständen von 3,3 bis 3,9 Å angeordnet sind. Diese Annahme ließ sich durch eine rechnerisch durchgeführte „doppelt gemischte Patterson-Analyse“ stützen. Zur weiteren Deutung der Chlorlagen wurden die beobachteten Patterson-Maxima, für die die Ebenengruppe  $C_{2v}^I$  zutreffend ist, mit den theoretischen Abstandsvektoren, die sich durch Annahme bestimmter Parameter für die

<sup>12</sup> W. HOPPE und K. PANNKE, Eine mechanische Analogierechenmaschine für die ein- und mehrdimensionale Fouriersynthese und -analyse. Z. Kristallogr. 107 (1956) 451–463.

beiden Chloratome  $\text{Cl}_1$  und  $\text{Cl}_2$  ergeben, verglichen. Verschiedene Aufstellmöglichkeiten für die Chloratome ließen sich aus sterischen Gründen ausschließen, z. B. auf Grund der möglichen Chlor-Chlor-Abstände und Valenzwinkel. Andere Chlorparametervorschläge führten zu theoretischen Abstandsvektoren, die mit den beobachteten Patterson-Maxima nicht in Einklang zu bringen waren. Lediglich bei Aufstellung der Chloratome in  $x = 0,135$ ,  $y = 0,13$  bzw.  $0,95$  und  $z = 0,85$  bzw.  $0,35$  ließen sich befriedigende Zuordnungen finden.

Auf diese Weise gelang es in allen drei Patterson-Projektionen, etwas mehr als die Hälfte aller beobachteten Maxima zu deuten. Eine erhebliche Anzahl Maxima ließ sich indessen nicht erklären oder zumindest — wenn man die beobachteten Höhen der Maxima mit ihren theoretischen Gewichten vergleicht — nicht quantitativ deuten. Hier zeigen sich die Grenzen der Schweratommethode. Das Chloratom unterscheidet sich in seinem Streubeitrag nicht deutlich genug von den leichteren Atomen Stickstoff und Kohlenstoff, wenn diese auf Grund symmetrischer Konfigurationen, etwa in der Form eines Benzolringes, Koinzidenzmaxima hervorrufen. Diese letzten Maxima erscheinen um so schärfer, je mehr die Ringe parallel stehen. Außerdem können sich noch andere Vektoren mit angenähert gleicher Länge und paralleler

Tabelle 1. Zusammenstellung sämtlicher Atomparameter

| Atom          | Vorläufige                      |          |          | Endgültige                       |          |          |
|---------------|---------------------------------|----------|----------|----------------------------------|----------|----------|
|               | <i>Parameter</i>                |          |          |                                  |          |          |
|               | zu Beginn der Fourier-Synthesen |          |          | nach Abschluß der Verfeinerungen |          |          |
|               | <i>x</i>                        | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>x</i>                         | <i>y</i> | <i>z</i> |
| $\text{Cl}_1$ | 0,138                           | 0,138    | 0,880    | 0,1386                           | 0,1312   | 0,8601   |
| $\text{Cl}_2$ | 0,138                           | 0,951    | 0,294    | 0,1344                           | 0,9461   | 0,3011   |
| N             | 0,104                           | 0,570    | 0,926    | 0,1060                           | 0,5947   | 0,9315   |
| $\text{C}_1$  | 0,11                            | 0,46     | 0,91     | 0,114                            | 0,481    | 0,914    |
| $\text{C}_2$  | 0,08                            | 0,43     | 0,73     | 0,075                            | 0,431    | 0,720    |
| $\text{C}_3$  | 0,09                            | 0,33     | 0,71     | 0,083                            | 0,322    | 0,704    |
| $\text{C}_4$  | 0,13                            | 0,26     | 0,89     | 0,129                            | 0,263    | 0,880    |
| $\text{C}_5$  | 0,16                            | 0,30     | 0,07     | 0,168                            | 0,312    | 0,073    |
| $\text{C}_6$  | 0,15                            | 0,40     | 0,09     | 0,160                            | 0,421    | 0,089    |
| $\text{C}_1'$ | 0,11                            | 0,66     | 0,78     | 0,112                            | 0,681    | 0,777    |
| $\text{C}_2'$ | 0,14                            | 0,65     | 0,60     | 0,160                            | 0,666    | 0,595    |
| $\text{C}_3'$ | 0,15                            | 0,74     | 0,45     | 0,166                            | 0,748    | 0,447    |
| $\text{C}_4'$ | 0,13                            | 0,84     | 0,48     | 0,126                            | 0,846    | 0,480    |
| $\text{C}_5'$ | 0,09                            | 0,85     | 0,65     | 0,079                            | 0,861    | 0,666    |
| $\text{C}_6'$ | 0,08                            | 0,76     | 0,80     | 0,072                            | 0,778    | 0,814    |



Richtung gegenseitig aufsummieren und Koinzidenzmaxima mit vergleichbaren oder sogar höheren Gewichten als die Vektoren zwischen Chloratomen hervorrufen. Mit Hilfe der Koinzidenzmaxima gelang es, wahrscheinliche Parameter für die Schwerpunkte der Benzolringe festzulegen.

Die Resultate der Patterson-Deutung dienten als Grundlage für die Aufstellung eines vorläufigen Molekülmodells. Hierzu wurde zunächst angenommen, daß die Benzolringe reguläre Sechsecke mit den Kantenlängen 1,40 Å bilden. Durch Subtraktion der Streubeiträge der Chloratome und Vergleich mit den empirischen Amplituden wurde ferner versucht, Hinweise für die Verteilung der Kohlenstoffatome und damit für die Verdrehung der Benzolringe relativ zur Molekülebene zu

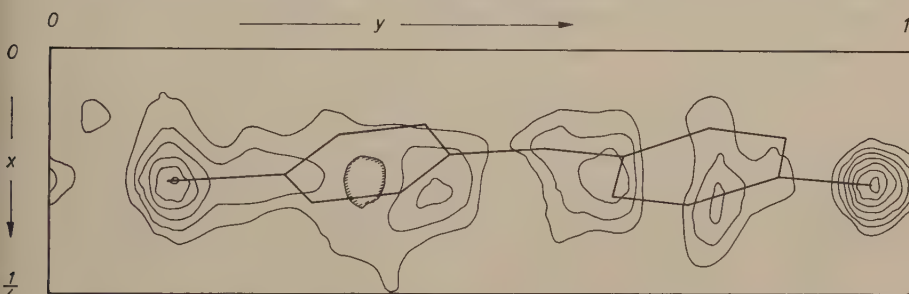


Abb. 4. Erstes Fourier-Diagramm ( $hk0$ ) und vorläufige Molekülaufstellung

erhalten. Eindimensionale Fourier-Differenzsynthesen in den drei Serien ( $h00$ ), ( $0k0$ ) und ( $00l$ ) ließen auf Ringverdrehungen von  $+24,5^\circ$  bzw.  $-21,0^\circ$  gegenüber der Molekülebene schließen. Hieraus konnte ein vorläufiger Koordinatensatz aufgestellt werden (vgl. Tab. 1).

Für eine erste, orientierende Fourier-Synthese in der Projektion  $[001]$  wurden die 34 stärksten Reflexe, bei denen die Streubeiträge der Chloratome überwogen, herangezogen. Der Zuverlässigkeitsindex betrug hier, vor Beginn der eigentlichen Verfeinerungen, bereits 31%. Abb. 4 zeigt das erhaltene Diagramm, in das die vorläufige Molekülaufstellung eingezeichnet wurde.

Die anschließenden Verfeinerungen erfolgten mit Hilfe sukzessiver Fourier-Synthesen, die bei wachsender Phasenkenntnis mit steigenden Gliederzahlen berechnet wurden. Die Elektronendichtemaxima wurden rechnerisch ausgewertet, wobei die Gipfelpunkte durch zwei sich in der Projektion kreuzende Parabeln angenähert wurden. Auch für den Fall zweier verschmolzener Maxima ließ sich eine analytische Lösung ausarbeiten. Besondere Sorgfalt wurde auf die Berücksichtigung des

Abbrucheffektes verwendet. Die Korrektur des Abbrucheffektes wurde dabei mit weiteren Verfeinerungen der Koordinaten durch Berechnung von Fourier-Synthesen sowohl mit berechneten als auch mit den

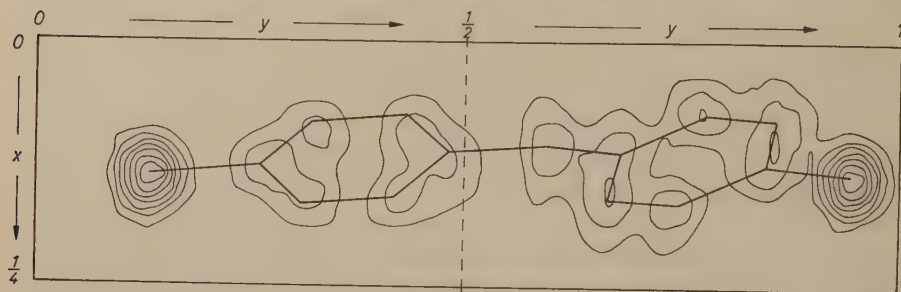


Abb. 5. Endgültiges Fourier-Diagramm ( $hk0$ )

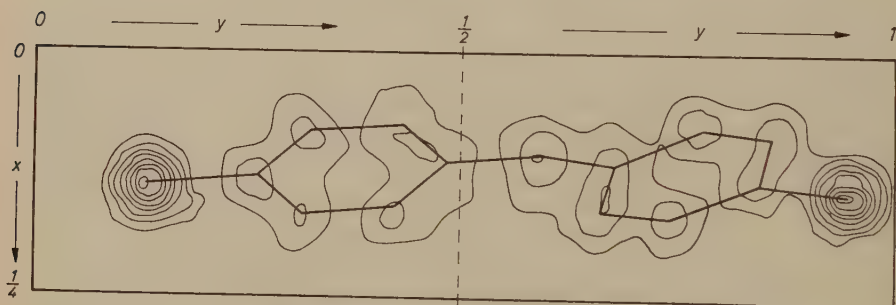


Abb. 6. Theoretisches Fourier-Diagramm ( $hk0$ )

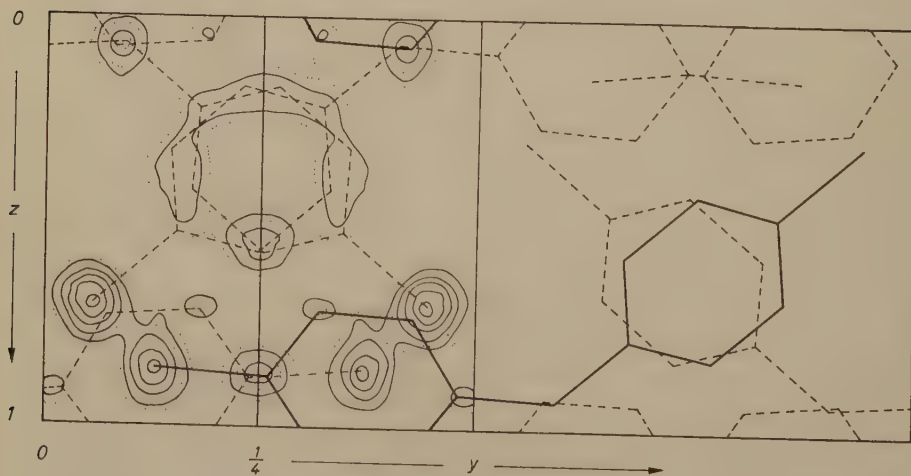


Abb. 7. Endgültiges Fourier-Diagramm ( $0kl$ )

beobachteten Strukturfaktoren verknüpft. Um die Modelle nicht entarten zu lassen, wurden besondere Bedingungen für die Gleichheit von Abständen in den Molekülhälften, für die Planarität der Benzolringe und für die Lage bestimmter Atome auf Geraden beachtet. Erst bei der Aufstellung des endgültigen Parametersatzes wurden diese Bedingungen bei den experimentell gut bestimmbareren C-Atomen aufgegeben und geringfügige Abweichungen in der Größenordnung von 0,02 Å zugelassen.

Nach fünf Verfeinerungszyklen wurde in der Projektion [001] unter Berücksichtigung der 121 beobachteten Reflexe das in Abb.5 dargestellte endgültige Fourier-Diagramm erhalten.

Das mit gleichen Phasen berechnete theoretische Fourier-Diagramm (Abb. 6) zeigt nur geringfügige Abweichungen in der Lage der Maxima.

Die in der Projektion [100] auftretenden Überlappungen erschwerten eine Zuordnung der einzelnen, zum Teil verschmolzenen Maxima zu den jeweiligen Atomen. Für das endgültige Fourier-Diagramm (*okl*) brauchte wegen der Symmetrieverhältnisse in dieser Projektion nur eine Viertelzelle berechnet zu werden (Abb. 7). Zur Verdeutlichung sind die Höhenlinien der benachbarten Viertelzelle ( $\frac{1}{4} \leq y \leq \frac{1}{2}$ ) schwach angedeutet. Ferner wurde die Molekülaufstellung der Gesamtprojektion eingezeichnet; die ausgezogenen Linien repräsentieren das Molekül in *x*, *y*, *z*, die gestrichelten geben die anderen drei Punktlagen aus 4(*e*) wieder.

In der Projektion [010] wurde keine Fourier-Synthese berechnet, da hier mit noch stärkeren, unentwirrbaren Überlappungen zu rechnen ist. Die Vorzeichenkontrolle der *x*- und *z*-Parameter geschah durch Rückrechnung. Als Resultat der Verfeinerungen und Modellabgleichungen folgte ein endgültiger Parametersatz (*x*, *y*, *z*), der in Tab.1 aufgeführt ist. Die endgültige Molekülaufstellung ist in Abb.8 wiedergegeben.

Die beiden Chloratome und das Stickstoffatom bilden praktisch ein gleichschenkliges Dreieck. Die Schenkellänge beträgt 5,89 Å. Die Abweichung ist 0,03 Å. Der von ihnen eingeschlossene Winkel, der Valenzwinkel des Stickstoffatoms, ist in diesem Fall 133,6°. Die von den drei Atomen definierte Molekülebene ist um 19,9° gegen die *bc*-Ebene und um - 74,2° gegen die *ab*-Ebene geneigt.

Die Benzolringe sind praktisch eben. Die Abweichungen von den Ausgleichsebenen betragen im Mittel 0,02 Å. Die Ebene des Ringes zwischen dem Chloratom Cl<sub>1</sub> und dem Stickstoffatom ist gegen die *bc*-Ebene um - 34,1° und gegen die *ab*-Ebene um 66,6° geneigt; aus der Molekülebene ist dieser Ring um - 39,3° herausgedreht. Die ent-

sprechenden Werte für den anderen Benzolring (zwischen  $\text{Cl}_2$  und N) lauten in der gleichen Reihenfolge:  $+35,6^\circ$ ,  $-58,7^\circ$ ,  $+21,7^\circ$ .

Folgende Abstände werden bestimmt:

$$\begin{aligned}\text{Cl} - \text{C} &= 1,67, \\ \text{C} - \text{N} &= 1,45, \\ \text{C} - \text{C} &= 1,39 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Winkel innerhalb der Benzolringe:  $120,0^\circ \pm 0,9^\circ$ .

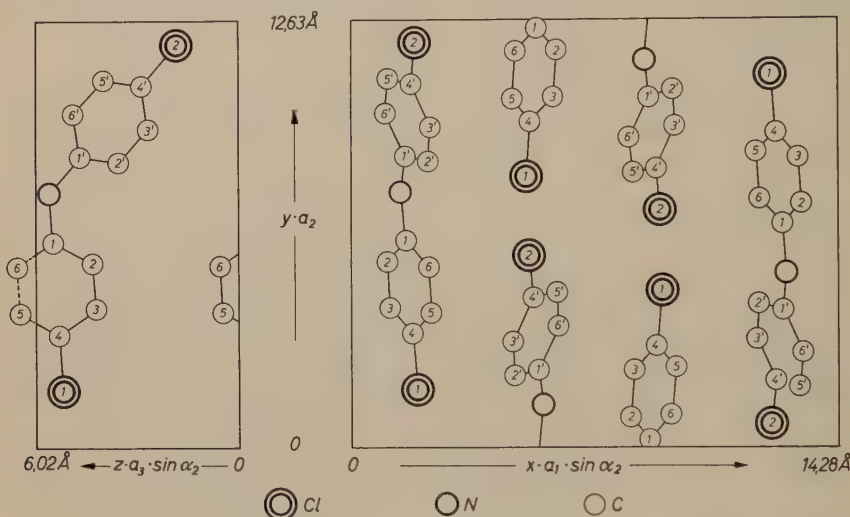


Abb. 8. Endgültige Molekülaufstellung

Die kleinsten Abstände zwischen Chloratomen benachbarter Molekülen betragen  $3,55 \text{ \AA}$  und zwischen Chlor- und Kohlenstoffatomen  $3,69 \text{ \AA}$ .

Der Temperaturabgleich führte in den beiden durch Fourier-Synthesen gestützten Projektionen auf die Temperaturfaktoren  $\tau$ . Die hieraus errechneten endgültigen Temperaturkoeffizienten  $B_{hk0} = 4,27 \text{ \AA}^2$  und  $B_{0kl} = 4,23 \text{ \AA}^2$  zeigen in guter Übereinstimmung einen erheblichen Temperatureinfluß an. Die Zuverlässigkeitsindizes wurden aus den absolutierten experimentellen Strukturamplituden  $F_{\text{exp}}$  und den berechneten Werten  $\tau \cdot F_{\text{ber}}$  ermittelt. Für die Intensitäten der nicht beobachteten Reflexe wurde die Hälfte der kleinsten, noch gemessenen Intensitäten angesetzt; die hieraus errechneten  $F_{\text{exp, min.}}$ -Werte sind in runden Klammern aufgeführt (vgl. Tab. 2). Die  $R$ -Werte betragen  $20,4\%$  bei insgesamt 175 Reflexen in der Zone  $(hk0)$  sowie  $21,2\%$  bei



Tabelle 2. Experimentelle und berechnete Strukturdaten

| $h\ k\ l$ | $\tau \cdot F_{\text{ber.}}$ | $ F_{\text{exp.}} $ | $h\ k\ l$ | $\tau \cdot F_{\text{ber.}}$ | $ F_{\text{exp.}} $ | $h\ k\ l$ | $\tau \cdot F_{\text{ber.}}$ | $ F_{\text{exp.}} $ | $h\ k\ l$ | $\tau \cdot F_{\text{ber.}}$ | $ F_{\text{exp.}} $ |
|-----------|------------------------------|---------------------|-----------|------------------------------|---------------------|-----------|------------------------------|---------------------|-----------|------------------------------|---------------------|
|           | <u><math>h\ k\ 0</math></u>  |                     | 3 9 0     | 7                            | 11                  | 7 3 0     | 5                            | 6                   | 11 1 0    | - 32                         | 30                  |
| 0 0 0     | 452                          | 452                 | 10        | - 3                          | (3)                 | 4         | - 1                          | (2)                 | 2         | - 7                          | (3)                 |
| 2         | - 22                         | 22                  | 11        | 28                           | 28                  | 5         | - 26                         | 26                  | 3         | 5                            | (3)                 |
| 4         | - 43                         | 41                  | 12        | - 11                         | 12                  | 6         | - 12                         | 12                  | 4         | - 2                          | (3)                 |
| 6         | - 6                          | 5                   | 13        | 5                            | 10                  | 7         | 6                            | 4                   | 5         | 11                           | 4                   |
| 8         | - 7                          | 6                   | 14        | 1                            | (3)                 | 8         | - 15                         | 13                  | 6         | - 3                          | (3)                 |
| 10        | - 27                         | 34                  | 15        | - 8                          | 9                   | 9         | - 13                         | 13                  | 7         | - 1                          | (3)                 |
| 12        | - 3                          | (3)                 |           |                              |                     | 10        | - 3                          | (3)                 | 8         | 10                           | 8                   |
| 14        | 2                            | (3)                 | 4 0 0     | -223                         | 172                 | 11        | - 14                         | 11                  | 9         | 9                            | 9                   |
|           |                              |                     | 1         | 13                           | 24                  | 12        | 6                            | 8                   | 10        | 5                            | (3)                 |
|           |                              |                     | 2         | - 6                          | 7                   | 13        | - 5                          | 9                   | 11        | 8                            | 7                   |
| 1 1 0     | 8                            | (1)                 | 3         | 7                            | 7                   |           |                              |                     |           |                              |                     |
| 2         | 13                           | 13                  | 4         | 31                           | 32                  | 8 0 0     | 48                           | 51                  | 12 0 0    | - 6                          | (3)                 |
| 3         | - 8                          | 8                   | 5         | - 18                         | 19                  | 1         | - 8                          | 12                  | 1         | 3                            | (3)                 |
| 4         | 38                           | 38                  | 6         | 2                            | 3                   | 2         | 22                           | 22                  | 2         | - 13                         | 12                  |
| 5         | - 21                         | 23                  | 7         | - 18                         | 17                  | 3         | - 10                         | 9                   | 3         | 7                            | (3)                 |
| 6         | 59                           | 61                  | 8         | 2                            | 5                   | 4         | - 13                         | 13                  | 4         | 1                            | (3)                 |
| 7         | 18                           | 18                  | 9         | 1                            | (3)                 | 5         | 19                           | 21                  | 5         | - 12                         | 12                  |
| 8         | 3                            | 6                   | 10        | 22                           | 23                  | 6         | 1                            | 7                   | 6         | - 0                          | (3)                 |
| 9         | 0                            | (3)                 | 11        | 11                           | 12                  | 7         | 20                           | 16                  | 7         | - 14                         | 7                   |
| 10        | - 12                         | 15                  |           |                              |                     | 8         | 4                            | (3)                 | 8         | - 3                          | 6                   |
| 11        | - 32                         | 33                  | 5 1 0     | - 8                          | 7                   | 9         | - 1                          | (3)                 | 9         | 2                            | (3)                 |
| 12        | - 8                          | 10                  | 2         | 28                           | 23                  | 10        | - 11                         | 8                   | 10        | 5                            | 7                   |
| 13        | - 2                          | (3)                 | 3         | 17                           | 16                  | 11        | - 8                          | 8                   |           |                              |                     |
| 14        | - 0                          | (3)                 | 4         | - 46                         | 46                  |           |                              |                     | 13 1 0    | 1                            | (3)                 |
| 15        | 7                            | 8                   | 5         | 5                            | 6                   | 9 1 0     | 5                            | 7                   | 2         | 4                            | (3)                 |
|           |                              |                     | 6         | - 44                         | 46                  | 2         | - 20                         | 15                  | 3         | 1                            | (3)                 |
| 2 0 0     | - 5                          | 26                  | 7         | - 8                          | 10                  | 3         | - 7                          | (3)                 | 4         | - 9                          | (3)                 |
| 1         | 14                           | 17                  | 8         | 1                            | (3)                 | 4         | 33                           | 26                  | 5         | - 1                          | (3)                 |
| 2         | 6                            | (1)                 | 9         | 7                            | 7                   | 5         | - 1                          | (3)                 | 6         | - 14                         | 13                  |
| 3         | 4                            | 4                   | 10        | 13                           | 18                  | 6         | 26                           | 27                  | 7         | 4                            | (3)                 |
| 4         | - 0                          | (2)                 | 11        | 17                           | 20                  | 7         | - 3                          | (3)                 | 8         | 1                            | (3)                 |
| 5         | 34                           | 29                  |           |                              |                     | 8         | - 1                          | (3)                 | 9         | 9                            | 8                   |
| 6         | - 2                          | (2)                 | 6 0 0     | 25                           | 22                  | 9         | - 13                         | 8                   |           |                              |                     |
| 7         | 22                           | 21                  | 1         | 20                           | 19                  | 10        | - 7                          | 7                   | 14 0 0    | 21                           | 11                  |
| 8         | 0                            | (3)                 | 2         | - 8                          | 9                   | 11        | - 8                          | 8                   | 1         | - 0                          | (3)                 |
| 9         | - 7                          | 8                   | 3         | - 25                         | 23                  |           |                              |                     | 2         | 1                            | (3)                 |
| 10        | 3                            | (3)                 | 4         | - 4                          | (2)                 | 10 0 0    | - 32                         | 24                  | 3         | - 8                          | 9                   |
| 11        | - 16                         | 22                  | 5         | - 25                         | 17                  | 1         | - 6                          | 11                  | 4         | - 2                          | (3)                 |
|           |                              |                     | 6         | - 0                          | 5                   | 2         | 3                            | (3)                 | 5         | - 4                          | (3)                 |
| 3 1 0     | - 20                         | 14                  | 7         | - 29                         | 28                  | 3         | 21                           | 21                  | 6         | - 0                          | (3)                 |
| 2         | 28                           | 34                  | 8         | - 0                          | (3)                 | 4         | 8                            | (3)                 | 7         | - 10                         | 9                   |
| 3         | - 13                         | 16                  | 9         | 20                           | 16                  | 5         | 13                           | 4                   | 8         | - 1                          | (2)                 |
| 4         | 11                           | 11                  | 10        | - 9                          | 11                  | 6         | 1                            | (3)                 | 9         | 8                            | 7                   |
| 5         | 35                           | 36                  | 11        | 13                           | 12                  | 7         | 23                           | 22                  |           |                              |                     |
| 6         | 43                           | 46                  |           |                              |                     | 8         | 6                            | 6                   | 15 1 0    | 18                           | 15                  |
| 7         | - 16                         | 18                  | 7 1 0     | 41                           | 35                  | 9         | - 19                         | 14                  | 2         | 0                            | (3)                 |
| 8         | 10                           | 10                  | 2         | 2                            | 3                   | 10        | 10                           | 10                  | 3         | - 5                          | 10                  |
|           | <u><math>0\ k\ 1</math></u>  |                     | 0 0 2     | - 35                         | 35                  | 0 4 3     | 11                           | (3)                 | 0 9 4     | - 3                          | (3)                 |
|           |                              |                     | 1         | 3                            | 8                   | 5         | - 14                         | 8                   | 10        | 0                            | (3)                 |
|           |                              |                     | 2         | - 20                         | 22                  | 6         | - 6                          | (3)                 |           |                              |                     |
| 0 0 1     | 39                           | 43                  | 3         | - 5                          | (2)                 | 7         | - 16                         | 9                   | 0 0 5     | - 35                         | 38                  |
| 1         | 23                           | 22                  | 4         | 0                            | (2)                 | 8         | - 31                         | 33                  | 1         | - 10                         | 5                   |
| 2         | 11                           | 11                  | 5         | - 52                         | 59                  | 9         | 23                           | 23                  | 2         | - 17                         | 16                  |
| 3         | 57                           | 52                  | 6         | 4                            | (3)                 | 10        | - 3                          | (3)                 | 3         | - 10                         | 7                   |
| 4         | - 15                         | 13                  | 7         | - 17                         | 16                  | 11        | 8                            | 7                   | 4         | 4                            | (3)                 |
| 5         | 32                           | 36                  | 8         | 21                           | 19                  | 12        | 1                            | (3)                 | 5         | 10                           | (3)                 |
| 6         | - 9                          | 12                  | 9         | 33                           | 29                  |           |                              |                     | 6         | 6                            | (3)                 |
| 7         | 7                            | (3)                 | 10        | 13                           | 10                  | 0 0 4     | - 19                         | 18                  | 7         | 3                            | (3)                 |
| 8         | 16                           | 19                  | 11        | 9                            | 10                  | 1         | - 1                          | (3)                 | 8         | 6                            | 7                   |
| 9         | 21                           | 18                  | 12        | 10                           | 9                   | 2         | 6                            | (3)                 | 9         | 1                            | (3)                 |
| 10        | 19                           | 19                  | 13        | - 4                          | 6                   | 3         | 5                            | 5                   | 10        | 7                            | 4                   |
| 11        | - 7                          | (3)                 |           |                              |                     | 4         | 14                           | 5                   |           |                              |                     |
| 12        | - 5                          | (3)                 | 0 0 3     | - 7                          | (3)                 | 5         | 21                           | 12                  | 0 0 6     | 0                            | (3)                 |
| 13        | - 13                         | 17                  | 1         | - 1                          | (3)                 | 6         | - 2                          | (3)                 | 1         | - 24                         | 20                  |
| 14        | 2                            | (3)                 | 2         | 36                           | 46                  | 7         | 24                           | 21                  | 2         | - 1                          | (3)                 |
| 15        | - 8                          | 12                  | 3         | - 34                         | 44                  | 8         | - 20                         | 21                  |           |                              |                     |

75 Reflexen (*0kl*). Berücksichtigt man nur die beobachteten Reflexe, so lauten die entsprechenden Werte 16,7% bei 121 beobachteten bzw. 16,1% bei 48 beobachteten Reflexen. Ferner wurden durch Abgleichung nur der berechneten Partialstrukturamplituden der Chloratome gegen die experimentellen Gesamtstrukturamplituden  $F_{\text{exp}}$ , die Partialzuverlässigkeitsindizes  $R_{hk0}^{\text{Cl}} = 54,8\%$  und  $R_{0kl}^{\text{Cl}} = 55,7\%$  ermittelt. Aus dieser Gegenüberstellung ist die wesentliche Bedeutung der Kohlenstoff- und Stickstofflagen für eine erfolgreiche Verfeinerung der Struktur im Sinne kleiner werdender Gesamtzuverlässigkeitsindizes  $R$  ersichtlich. Bei völliger Abkehr von den Modellvorstellungen ebener Anordnung und gleicher Abstände hätten die verzerrten experimentellen Kohlenstoff- und Stickstofflagen auf noch kleinere  $R$ -Werte geführt. Es erschien aber im Hinblick auf die Intensitätsmeßfehler nicht sehr sinnvoll, Verzerrungen der Struktur allein zugunsten kleinerer  $R$ -Werte anzunehmen.

Zum Abschluß sei erwähnt, daß die entsprechende Jodverbindung, das *p,p'*-Dijoddiphenylamin, in einer rhombischen Raumgruppe mit den Gitterkonstanten  $a = 7,46$ ,  $b = 28,31$  und  $c = 5,95$  Å kristallisiert. Sie läßt sich daher nicht mit dem Chlorderivat vergleichen. Dagegen ist festzustellen, daß die Intensitätsfolgen und das reziproke Gitter ziemlich genau mit denen des *p,p'*-Dijodbenzophenons<sup>13</sup> übereinstimmen. Das *p,p'*-Dichlorbenzophenon<sup>13</sup>, das monokline Symmetrie mit den Gitterkonstanten  $a = 25,07$ ,  $b = 6,11$ ,  $c = 7,60$  Å und  $\beta = 101,9^\circ$  zeigt, läßt sich nicht mit dem entsprechenden Amin vergleichen.

Wir bedanken uns auch an dieser Stelle bei Herrn Prof. Dr. I. N. STRANSKI für sein wohlwollendes Interesse an den Untersuchungen und für die ständige Förderung dieser Arbeit. Ferner gilt unser Dank dem Herrn Senator für Wirtschaft und Kredit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

<sup>13</sup> W. MANTHEY, K. PLIETH und A. SINGEWALD, Zum Valenzwinkel des Ketogruppen-C-Atoms im Benzophenon (Röntgenographische Untersuchungen des *p,p'*-Dijod- und des *p,p'*-Dichlorbenzophenons). Z. Elektrochem. **56** (1952) 690–694.

## Beobachtungen über Lamellenbau an Bergkristallen<sup>1</sup>

Von **H. U. BAMBAUER, G. O. BRUNNER** und **F. LAVES**

Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidgen. Technischen Hochschule, Zürich

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 29. Dezember 1960)

### Abstract

A mimetic structure consisting of optically weakly biaxial lamellae was observed in clear colourless quartz crystals from Madagascar in those areas which show an enrichment in the trace elements Al, Li and H. Different types of lamellae can be established on the basis of their optics, colouration on irradiation and orientation with respect to the morphology. Several observations support a secondary origin for the lamellae.

### Auszug

An klaren Bergkristallen von Madagaskar wurde in Bereichen, die eine Anreicherung der Spurenelemente Al, Li und H aufweisen, ein mimetischer Aufbau aus optisch schwach zweiachsigen Lamellen beobachtet. Hinsichtlich Optik, Orientierung zur Morphologie und Strahlungsverfärbbarkeit lassen sich verschiedene Lamellenarten feststellen. Mehrere Beobachtungen sprechen für eine sekundäre Bildung der Lamellen.

Bergkristalle eines nicht näher bekannten Vorkommens von Madagaskar<sup>2</sup> erwiesen sich aus einem mimetischen Fachwerk von optisch schwach zweiachsigen Lamellen aufgebaut.

Die „Kristalle“ sind wasserklar, völlig farblos und zumeist praktisch einschlußfrei. Sie zeigen bei einer mittleren Größe von etwa  $5 \times 2$  cm und einseitiger Ausbildung normale prismatische Tracht mit überwiegendem positivem Rhomboeder und häufig vorhandenem  $x$  ( $51\bar{1}1$ ) und  $s$  ( $11\bar{2}1$ ). Dauphiné-Verzwilligung wurde bei Ätzversuchen nicht beobachtet. Der Anteil an Brasilianer Verzwilligung

<sup>1</sup> Zum Teil vorgetragen auf der Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Sept. 1960 [BAMBAUER, BRUNNER und LAVES (1961)].

<sup>2</sup> Wir danken Herrn G. O. WILD, Idar-Oberstein, für die Stiftung des Untersuchungsmaterials.

innerhalb einzelner „Kristalle“ wurde auf jeweils etwa 0–5% geschätzt.

Die optisch zweiachsigen Lamellen (Dicke  $\approx 0,7$  bis  $< 0,01$  mm) sind in folgender Weise orientiert:

1. Randlich //  $m \{10\bar{1}0\}$  in drei Sektoren, praktisch nur unter dem negativen Rhomboeder  $z$  (im Widerspruch zur sechszähligen Symmetrie der Prismenzone) sowie ausnahmsweise auch wenig und schwach in

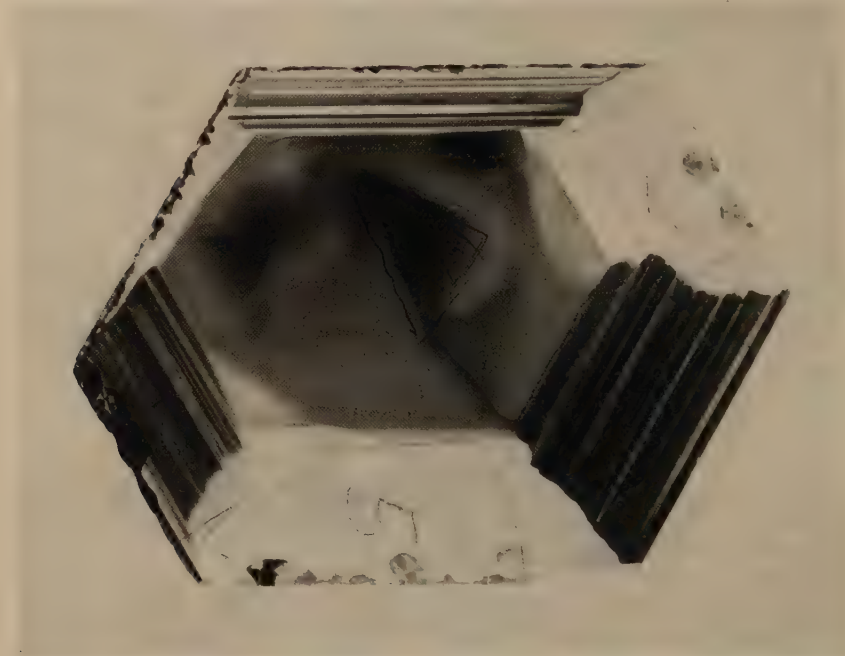


Abb. 1. Bergkristall von Madagaskar, Schnitt  $\perp c$ , 25 mm breit, im Reaktor bestrahlt. Randlich erkennbar drei Sektoren mit strahlungsverfärbten Lamellen //  $m \{10\bar{1}0\}$ , alternierend mit optisch homogenen, praktisch nicht verfärbten Sektoren. Die Kernpartie ist nach den beiden Rhomboedern lamelliert. Man erkennt die für UR-Aufnahmen vor der Bestrahlung nach ihrer verschiedenen Optik ausgewählten Felder

den restlichen Sektoren (Abb. 1). Lamellen nach dem Prisma, die große Ähnlichkeit mit den hier beschriebenen aufweisen, wurden von WEIL (1931) an Quarzen von La Gardette (Dauphiné), Hot Springs, Binnental und anderen Vorkommen bereits beobachtet und ihr optisches Verhalten kurz beschrieben.

2. Im Kristallinnern // zu den Rhomboedern  $r \{10\bar{1}1\}$  und  $z \{01\bar{1}1\}$  sowie seltener //  $s \{11\bar{2}1\}$  (Abb. 1 und 2).



Die unlamellierte Randgebiete der Sektoren unter dem positiven Rhomboeder  $r$  sind (bis auf geringe Anomalien an den Grenzen zu den lamellierten Sektoren) nicht oder kaum mehr wahrnehmbar optisch zweiachsig.

An ihrer optischen Orientierung lassen sich bei den Lamellen nach 1. zwei Arten unterscheiden: (a) Opt.  $AE \wedge a^* \approx 150^\circ$  und (b) Opt.  $AE \wedge a^* \approx 60^\circ$  ( $a^*$  stets auf die  $\{10\bar{1}0\}$ -Fläche des betrachteten Sektors bezogen). Die Doppelbrechung ist in beiden Lamellenarten vergleichbar groß,  $2V_z$  dürfte unter  $1/2^\circ$  liegen (die konoskopische Auflösung war zu gering für eine genaue Messung).

Röntgen- oder Reaktorbestrahlung (thermische Neutronen +  $\gamma$ -Strahlen) bewirken in den Lamellen (b) Rauchfärbung, während jene nach (a) ungefärbt bleiben. In den angefärbten Lamellen (b) dreht sich bei dieser Behandlung die optische Achsenebene um  $90^\circ$ , also in die Position (a) und  $2V_z$  wird etwa 8 bis  $10^\circ$  (Abb. 3). Interferometrisch wurde der Unterschied  $\Delta n_x$  in benachbarten gefärbten und ungefärbten Lamellen zu  $10^{-6}$  gemessen. Die  $\Delta n$  benachbarter, unbestrahlter Lamellen liegen unterhalb  $10^{-6}$ . Weiterhin sind die strahlungsverfärbten Lamellen deutlich pleochroitisch:  $X$  rötlichbraun,  $Y$  graubraun,  $Z$  gelblichbraun, was auch im Absorptionsspektrum bemerkbar ist. Erhitzung auf ca.  $250^\circ\text{C}$  führt wieder zu den vor der Bestrahlung bestehenden optischen Verhältnissen zurück.

Die Strahlungsverfärbung (Reaktorstrahlung) der Rhomboederlamellen (2.) im Kristallinnern ist verschieden intensiv; eine optische Charakterisierung in Basisschnitten war jedoch wegen der Überlagerung der Lamellen nicht möglich. Es scheint, daß es sich hier nicht um die gleichen Rhomboederlamellen handelt, in denen LIETZ (1959, 1960)

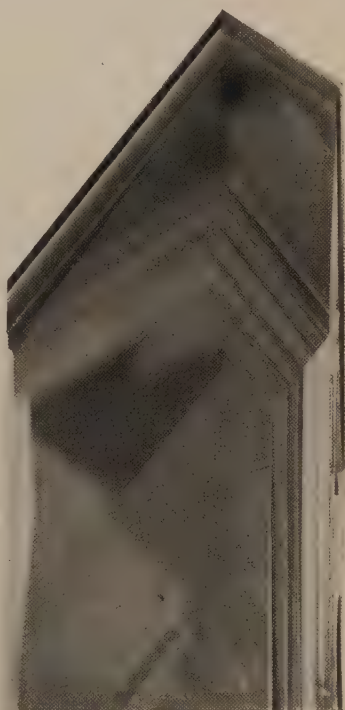


Abb. 2. Schnitt  $//c$ . Vergrößerung 3:1, im Reaktor bestrahlt. Rechts im Bild lamellierte Partien  $//z \{01\bar{1}1\}$  und  $//m \{10\bar{1}0\}$ ; ganz außen eine nach oben spitz auskeilende, die Rhomboederpartien durchsetzende Lamelle  $//m \{10\bar{1}0\}$

bei der Elektrolyse  $\varepsilon$ -Farbzentren entstehen sah. In den unlamellierten Randgebieten der Sektoren unter  $r$  läßt sich keine oder höchstens spurenweise eine Bestrahlungsverfärbung erzielen.

Anätzen von polierten Basisschnitten mit verdünnter HF läßt den Lamellenbau (sämtliche gefundenen Lamellenorientierungen) ebenfalls sichtbar werden. Ätzversuche an anders orientierten Schnitten blieben erfolglos. Anzeichen für einen Zwillingscharakter der Lamellen ergaben sich dabei nicht. Erhitzung auf dem Leitz-Heizmikroskop zeigte die Lamellen  $// m$  auch bei  $700^\circ\text{C}$  für das Auge unverändert.

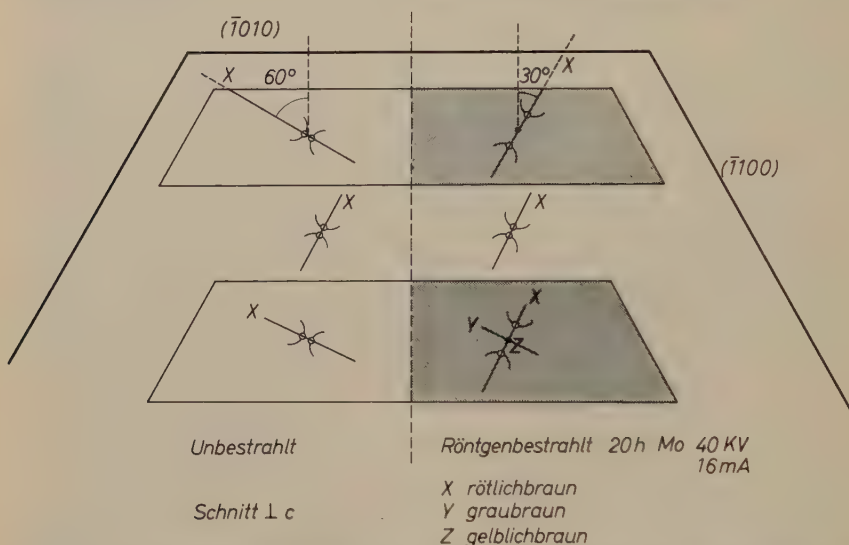


Abb.3. Die optische Orientierung der Lamellen  $// m \{10\bar{1}0\}$  vor und nach der Röntgenbestrahlung

Schwenkaufnahmen um  $a^*$  und Precession-Aufnahmen um  $c$  erbrachten bisher keinen Aufschluß über die Natur der Lamellen. Man kann vorerst (nur optisch) auf höchstens orthorhombische Symmetrie schließen. Pulveraufnahmen mit dem Zählrohrngoniometer deuten auf eine geringfügige Gitteraufweitung (in  $c$  um ca.  $2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ ) in den lamellierten Bereichen.

Mehrere Bezirke einer  $// (0001)$  geschnittenen, im Reaktor bestrahlten Platte (Abb. 1) wurden auf Spurenelemente untersucht. Die Anordnung der gefärbten Bereiche entspricht im Prinzip derjenigen des von BRUNNER, WONDRAUSCHEK und LAVES (1959) untersuchten brasilianischen Bergkristalls. Diese Autoren haben bereits gefunden, daß die Anfärbbarkeit mit dem Protonengehalt parallel geht.

Vor der Bestrahlung wurden von den in Abb. 1 eingezeichneten (nach ihrer Optik unterscheidbaren) Bezirken das UR-Absorptionsspektrum im  $3\mu$ -Gebiet aufgenommen und die Absorption der OH-Banden gemessen [BRUNNER, WONDRATSCHEK und LAVES (1959)]. Das bei Zimmertemperatur aufgenommene Spektrum der lamellierten Randpartien zeigte nur die OH-Banden bei  $2,95\mu$  (mit Schulter auf der kurzwelligen Seite) und  $3,04\mu$ ; die Kernpartie (Gebiet der Rhomboederlamellen) dagegen auch noch die OH-Bande bei  $2,88\mu$ . In den nicht verfärbbaren Randpartien des „Kristalls“ fanden sich im  $3\mu$ -Gebiet nur die Oberschwingungen des  $\text{SiO}_2$ -Gerüsts. Die H-Gehalte wurden unter Benützung des integralen Extinktionskoeffizienten von flüssigem  $\text{H}_2\text{O}$  berechnet. Es wird angenommen, daß die richtigen Gehalte zwischen dem  $1/2$ - und 2 fachen der berechneten Werte liegen.

Die gleichen Bezirke wurden nach der Bestrahlung isoliert und spektralanalytisch auf ihre Gehalte an Al und Li untersucht. Der maximale Fehler beträgt dabei ca.  $\pm 20\%$ . Andere Spurenelemente (auch Na) waren nicht oder in vernachlässigbarer Menge nachzuweisen. Die Tab. 1 enthält Mittelwerte für die verschiedenen Bezirke. Man erkennt, daß zwischen den Gehalten an Al, Li und H eine Korrelation besteht.

Tabelle 1. *Spurenelemente in verschiedenen Bezirken*

| Bezirk  | Massen-ppm. |    |      | Atome/ $10^6$ Si |     |     |
|---|-------------|----|------|------------------|-----|-----|
|   | Al          | Li | H    | Al               | Li  | H   |
| Homogene Randpartien in Sektoren unter $r$ .<br>Nach Bestrahlung nicht oder nur spurenweise<br>verfärbt             | 8           | <1 | <0,1 | 20               | <10 | <5  |
| Nach $m$ lamellierte Randpartien unter $z$ .<br>Lamellen alternierend strahlungsverfärbt                            | 150         | 16 | 1,3  | 320              | 140 | 80  |
| Rhomboederlamellen im Kristallinnern. Mit<br>stärkerem Anteil an nahezu homogen strahlungs-<br>verfärbten Bereichen | 280         | 30 | 3,0  | 620              | 260 | 180 |

Wie nach dem Farbzentrenmodell von O'BRIEN (1955) zu erwarten ist, gehen in den untersuchten Quarzen neben dem Gehalt an Al auch diejenigen an H und Li parallel mit der Strahlungsverfärbbarkeit. Im Falle der Randbezirke handelt es sich allerdings um Mittelwerte über die färb- und nicht färbbaren Lamellen 1b) und 1a), wobei sich über die Verteilung der Spurenelemente in diesen beiden Lamellenarten zur Zeit noch nichts aussagen läßt. Es wäre unter anderem denkbar, daß

Al gleichmäßig in beiden Lamellenarten enthalten ist, während die Verteilung der Kompensatorokationen ( $\text{Li}^+$  oder  $\text{H}^+$ ) in beiden Lamellenarten verschieden ist. Zwar sind im Farbzentrenmodell von O'BRIEN die Alkalien und H bezüglich der Strahlungsverfärbung als gleichwertig angenommen, doch haben sich Indizien ergeben, daß der AlH-Defekt möglicherweise kein potentielles Farbzentrum ist.

An orientierten Dünnschliffen wurden über Form, Auftreten und gegenseitige Beziehungen der Lamellen folgende Beobachtungen gemacht:

### I. Lamellen // $m \{10\bar{1}0\}$

$\alpha$ ) Im Gebiete dieser Lamellen bestand offenbar in der Regel Prismenwachstum, wie aus der Lage von früheren Wachstumsgrenzen, markiert durch feine Einschlüsse, zu ersehen ist (Abb. 4).

$\beta$ ) In Schnitten // (0001) oder senkrecht  $a$  besitzen die gefärbten Lamellen sehr häufig die Form von gleichseitigen Trapezen (vgl. Abb. 3); oft läßt sich jedoch beobachten, daß sie sowohl in  $a$ - als auch

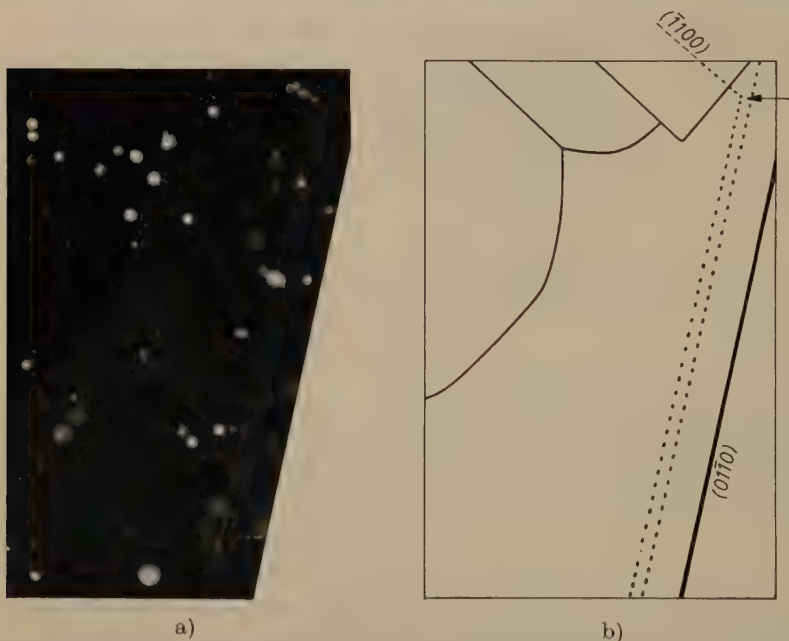


Abb. 4a und b. Foto und schematische Zeichnung des gleichen Schnittes  $\perp c$  Vergrößerung 20:1. Reaktorbestrahl. Seitliche Beleuchtung mit engem Lichtbündel. Die Grenze von Einschlußlinien //  $m \{10\bar{1}0\}$  (siehe Pfeil in 4b) deckt sich nicht mit der Grenze des nach  $m$  lamellierten, strahlungsverfärbten Sektors (links oben)



in  $c$ -Richtung spitz auskeilen (in der Form an die Zwillingslamellen solcher trikliner Feldspäte erinnernd, deren sekundärer Charakter erwiesen ist). Räumlich gesehen erfolgt dieses Auskeilen nicht in Form einer geraden Schneide, sondern man beobachtet zahlreiche, schartenartige Unregelmäßigkeiten (Abb. 5).

$\gamma$ ) Weiterhin läßt sich in Abb. 2 eine relativ breite, jedoch nur schwach und unregelmäßig streifig gefärbte Lamelle erkennen, die in Wachstumsrichtung der  $c$ -Achse spitz auskeilt und die Rhomboederlamellen abschneidet.

$\delta$ ) In Abb. 4a und b erkennt man, daß die Grenze eines nach  $m$  lamellierten Bezirkes zum einheitlichen Nachbarbezirk *nicht* mit der



Abb. 5. Ausschnitt aus Abb. 1. Vergrößerung 10:1. Sektor unter  $z$   $\{01\bar{1}1\}$  mit spitz auskeilenden Lamellen  $// m$   $\{10\bar{1}0\}$ . Durchgehender, strahlungsverfärbter Saum an der Grenze zum nahezu unverfärbten, optisch homogenen Sektor unter  $r$   $\{10\bar{1}1\}$

Grenze der Wachstumssektoren übereinstimmt, die durch den „Knick“ zwischen den Prismenflächen früherer Wachstumsstadien angezeigt wird.

$\epsilon$ ) Es konnte keine Wachstums-Korrelation zwischen den zahlreichen Lamellen in den drei Sektoren festgestellt werden.

## II. Lamellen $// z$ $\{01\bar{1}1\}$

$\alpha$ ) Auch hier läßt sich gelegentlich ein spitzes Auskeilen der Lamellen und eine unregelmäßig streifige Farbverteilung beobachten.

$\beta$ ) An der Grenzlinie von Lamellen  $// m$  und  $// z$  (Abb. 6) bemerkt man häufig eine Verzahnung, derart, daß die Rhomboederlamellen über die Grenzlinie hinübergreifen.

$\gamma$ ) In Abb. 7 läßt sich erkennen, daß die rauchfarbigen Partien zwischen farblosen Lamellen  $// m$  ihrerseits wiederum eine zweite Lamellengeneration  $// z$  aufweisen können.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die untersuchten Bergkristalle von Madagaskar in den Bereichen, die eine Anreicherung von Spurenelementen aufweisen, aus einem mimetischen, dreidimensionalen Fachwerk von niedrigsymmetrischen Lamellen aufgebaut sind, das sich weitgehend nach der Morphologie orientiert. Die Gesamtsymmetrie der morphologischen Einheiten ist dadurch infolge Ausfallens der Digyren von  $D_3-32$  auf  $C_3-3$  erniedrigt worden.



Abb. 6



Abb. 7

Abb. 6. Ausschnitt aus Abb. 2. Vergrößerung ca. 100:1. Grenzlinie der Lamellen  $//z \{01\bar{1}1\}$  und  $//m \{10\bar{1}0\}$  (letztere senkrecht verlaufend) mit gegenseitiger Verzahnung

Abb. 7. Ausschnitt aus Abb. 2. Vergrößerung ca. 50:1. Lamellen  $//m \{10\bar{1}0\}$  (senkrecht verlaufend) mit zweiter Lamellengeneration  $//z \{01\bar{1}1\}$

Nach den gemachten Beobachtungen ist schwer einzusehen, daß die optisch zweiachsigen Lamellen etwa in der heute vorliegenden Ausbildung unmittelbar gewachsen sind. Die Beobachtungen sprechen vielmehr dafür, daß es sich hier um die *nachträgliche* Bildung niedrigsymmetrischer Bereiche handelt, deren Anordnung und Verbreitung wahrscheinlich weitgehend durch die bei Quarz häufige zonale und sektorielle Verteilung der Spurenelemente während des Wachstums vorbestimmt wurde.

In diesem Zusammenhang sei darauf aufmerksam gemacht, daß nach Untersuchungen von SAALFELD (1960, 1961) die Hochtemperatur-

formen des Petalits ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ) und Spodumens ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) — unter Ausscheidung von  $\text{SiO}_2$  im Falle des Erhitzens von Petalit — einer Phase entsprechen, der im Mittel etwa die Zusammensetzung  $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$  zugeordnet werden kann und die ein orthorhombisch deformiertes Quarzgitter (mit verdoppelter  $\alpha$ - und  $c$ -Achse) besitzt. Danach haben kleine Al,Li-Gehalte offenbar, wenn von der Quarzstruktur aufgenommen, eine symmetrierniedrigende Tendenz, welche vielleicht auch in den hier beschriebenen Lamellen zur Auswirkung gelangt.

Wegen  $[\text{Al}] > \Sigma [\text{H} + \text{Li} + \text{Na}]$  (Tab. 1) ist auch mit dem Auftreten von Sauerstoff-Leerstellen zu rechnen. Bei diesen, wie auch bei den AlLi- und den AlH-Defekten ist die Möglichkeit von „geordneter“ und „ungeordneter“ Verteilung und damit von Sekundärreaktionen zu prüfen. Im „geordneten“ Fall ist durch Verzerrung der Wirtsstruktur eine Symmetrierniedrigung denkbar.

Die Untersuchungen wurden durch einen Kredit des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Die Anschaffung des UR-Spektrographen wurde durch Mittel des Zentenarfonds der ETH ermöglicht.

### Literatur

- H. U. BAMBAUER, G. O. BRUNNER und F. LAVES (1960), Optik, Ultrarotabsorption und Spurenelementgehalt von lamellar gebautem Bergkristall. Vortragsreferat. Fortschr. Min. **39**, 37—38.
- G. O. BRUNNER, H. WONDRAUSCHEK und F. LAVES (1959), Über die Ultrarotabsorption des Quarzes im  $3\text{-}\mu$ -Gebiet. Naturwiss. **24**, 664.
- (1961), Ultrarotuntersuchungen über den Einbau von H in natürlichem Quarz. Z. Elektrochem. **65**, 735—750.
- J. LIETZ und M. R. HÄNISCH (1959), Über die Bildung von Farbzentren im Quarz durch Elektrolyse. Naturwiss. **46**, 67.
- (1960), Neue Untersuchungen zur Einwirkung von Strahlung auf ursprünglich lamellar gefärbten Rauchquarz. Vortrag Jahrestagung Deutsche Min. Ges. Bonn; Fortschr. Min. **39** (1961) 38.
- (1960), The colouring of smoky quartz. Cursos y Conferencias. Fasc. VII, p. 83—90.
- H. SAALFELD (1960), Struktur und Ausdehnungsverhalten von Li-Al-Silikaten. Vortragsreferat zur Jahrestagung d. Deutschen Keram. Ges.
- (1961), Zur thermischen Umwandlung und Kristallographie von Petalit und Spodumen. Z. Kristallogr. **115** (1961) 420—432.
- M. C. M. O'BRIEN (1955), The structure of the colour center in smoky quartz. Proc. Roy. Soc. [London] A **231**, 404—414.
- M. R. WEIL (1931), Quelques observations concernant la structure du quartz. Compte Rend. 1<sup>er</sup> Réunion de l'Institut d'Optique.

# Symmetry of vector shift superposition diagrams

By E. SUBRAMANIAN

Department of Physics, University of Madras, Madras

(Received January 30, 1961)

## Auszug

Es wird der Einfluß verschiedener Typen interatomarer Vektoren auf die Symmetrie der Gesamtheit überlagerter Punkte, die man durch Verschiebung eines Pattersondiagramms um einen solchen Vektor erhält, untersucht. Die Verschiebung um einen Harker-Vektor ergibt manchmal eine höhere Symmetrie als eine Verschiebung um einen allgemeinen Vektor, die nur zur Symmetrie  $\bar{1}$  führt. Für alle elementaren Symmetrioperationen und für alle Raumgruppen des triklinen und des monoklinen Systems werden die möglichen Symmetrien abgeleitet.

## Abstract

The effects of the various types of interatomic vectors on the symmetry of the whole set of superposed points obtained by shifting the Patterson origin through an interatomic vector and marking out the coincident peaks, are considered. It is found that a shift through a Harker vector sometimes results in a higher symmetry for the superposed points (taken as a whole), than when a shift is made through a general vector in which case the symmetry is only  $\bar{1}$ . The symmetries are worked out for all the elementary symmetry operations as well as for all the space-groups in the triclinic and monoclinic systems.

## 1. Introduction

It is well known that if the Patterson origin is shifted through an interatomic vector and the coincident peaks are marked out, then one obtains the original structure plus its inverse about the midpoint of the shift vector. This is so if the shift is to a single peak. Otherwise, a shift of the Patterson origin to a multiple peak will result in coincident peaks which map out the fundamental structure in different relative orientations. For centrosymmetric structures, a single superposition gives an approximation to the structure directly, provided the shift corresponds to the vector joining centrosymmetrically related atoms



In general, given a Patterson map, it is rather difficult to find out from it the nature of any interatomic vector—e.g., whether it is between symmetry-related atoms or otherwise. From the theoretical point of view, however, the interatomic vectors may be classified into the following types:

(i) *General vectors* which include intramolecular and intermolecular vectors.

(ii) *Harker vectors*

(a) Axial Harker vectors which are vectors between symmetry-related equivalent atoms and passing through any symmetry axis that may be present.

(b) Nonaxial Harker vectors which are same as type (ii) (a), but not passing through any symmetry axis.

The purpose of this paper is to study the effects that these various types of interatomic vectors will have on the symmetry of the superposed points *taken as a whole*, when a *single* superposition is made. In fact the work reported here may be considered as an extension of what BUERGER<sup>1,2</sup> and others have already done on superposition methods.

One immediate result is that, whatever the nature of the interatomic vector, the symmetry of the superposed points when a single superposition is made, is  $\bar{1}$ . However, a shift through a Harker vector results in a higher symmetry ( $\geq \bar{1}$ ), as will be shown below, than when a shift is made through a general vector in which case the symmetry is only  $\bar{1}$ .

## 2. Effect of symmetry on the superposition diagram

After shifting the Patterson origin through an interatomic vector and marking out the coincident peaks, we may refer the coordinates of the coincident peaks with respect to the auxiliary inversion centre, produced at the mid-point of the shift vector, as origin. Also denote by  $\mathfrak{S}(P_s)$  the "Symmetry of the superposition (Patterson) diagram", consisting only of the superposed points. Then, for a general shift

$$\mathfrak{S}(P_s) = \bar{1}.$$

The "structure" of the superposition diagram in this case consists of two "molecules", each possessing the symmetry  $\mathfrak{S}(S)$  of the fundamental set, and related to each other by a centre of inversion. *The symmetry of one set does not act upon the symmetry of the other set.*

<sup>1</sup> M. J. BUERGER, Vector sets. *Acta Crystallogr.* **3** (1950) 87–97.

<sup>2</sup> M. J. BUERGER, Vector space and its application in crystal structure investigation. John Wiley & Sons, Inc., New York 1959.

But the symmetry of one set *does act* upon the symmetry of the other set if the shift vector happens to be a specific type of Harker vector, and this means that  $\mathfrak{S}(P_s)$  can be  $\geq \bar{1}$ . The equality sign is also included because not all types of Harker vectors are capable of giving  $\mathfrak{S}(P_s) > \bar{1}$ . The meaning of this statement will become clear from an examination of Table 1. Also, in cases where  $\mathfrak{S}(P_s) > \bar{1}$  the extent of interaction referred to above depends upon the space-group symmetry of the fundamental set and also upon whether the particular Harker vector used for making the superposition is axial or nonaxial.

In considering the effects which a Harker shift will have on the symmetry of the superposition diagram we shall make use of BUERGER's matrix representation for the Patterson of a structure, which also helps us to pick out the superposed points on making a shift. Since the Patterson represents the sum of the images of the structure as seen by the different atoms of the structure, we may write, following the notation of RAMACHANDRAN<sup>3</sup>,

$$\begin{aligned} P &\equiv \{1i\} + \{2i\} + \dots + \{ni\} = I_1 + I_2 + \dots + I_n \\ &\equiv \{j1\} + \{j2\} + \dots + \{jn\} = I_1' + I_2' + \dots + I_n' \end{aligned}$$

where  $(ij) = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$  is the interatomic vector between the  $i$ th and  $j$ th atoms, and  $\{1i\}$ ,  $\{2i\}$ ,  $\dots$  etc. stand respectively for all the vectors of the form  $(1i)$ ,  $(2i)$ ,  $\dots$ , with  $i = 1, 2, \dots, n$ , and similarly for  $\{j1\}$ ,  $\{j2\}$ ,  $\dots$ ,  $j = 1, 2, \dots, n$ . Here  $n$  is the total number of atoms in the structure.

Also  $\{1i\} = I_1$  is the image of the structure as seen by atom 1, and  $\{j1\} = I_1'$  is the image of the atom 1 as seen by all the other atoms of the structure, which is also the inverse of the structure as seen by atom 1. Thus in the matrix form,

$$P \equiv \begin{pmatrix} 11 & 12 & \dots & 1n \\ 21 & 22 & \dots & 2n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ n1 & n2 & \dots & nn \end{pmatrix} \equiv \{ij\},$$

it is seen that the  $i$ th row of this matrix represents the image of the structure as seen by atom  $i$ . Similarly the  $j$ th column corresponds to the inverse of the structure as seen by the atom  $j$ .

<sup>3</sup> G. N. RAMACHANDRAN, Paper presented at the symposium on Solid State Physics, Bangalore, Feb. 1960 (in press).

Table 1. *Symmetry of superposition diagram for elementary symmetry operations*

| Symmetry of fundamental set $\mathcal{S}(S)$ | Nature of shift vector (only Harker vectors are considered)*   | $\mathcal{S}(P_s)$     | Remarks   |
|--|--|------------------------|---|
| 1  | —  | $\bar{1}$              |   |
| $\bar{1} \equiv i$                           | —  | $\bar{1}$              | The auxiliary inversion centre, $i'$ , coincides with $i$ in the structure  |
| 2  | Axial  | $2/m$                  | $i'$ lies on 2; $2 \times i' \equiv 2/m$  |
| $\bar{2} \equiv m$                           | Nonaxial   | $2/m$                  | $i'$ lies on $m$ ; $m \times i' \equiv 2/m$   |
| 3  | For nonaxial vectors like $R$ and $R^{2**}$                    | $\bar{1}$              | No axial vectors  |
| $\bar{3}$                                    | Nonaxial: $R$ and $R^5$ ;<br>$R^2$ and $R^4$ ;<br>Axial: $R^3$ | $\bar{1}$<br>$\bar{3}$ | —<br>$i'$ coincides with $i$ in the structure   |
| 4  | Nonaxial: $R$ and $R^3$<br>Axial: $R^2$                        | $\bar{1}$<br>$4/m$     | —<br>$i'$ lies on 4; $4 \times i' \equiv 4/m$   |
| $\bar{4}$                                    | Nonaxial: $R$ and $R^3$<br>Axial: $R^2$                        | $\bar{1}$<br>$2/m$     | —<br>$i'$ lies on $\bar{4}$ . Since, however, only 2 out of $\bar{4}$ is effective, $\mathcal{S}(P_s) = 2 \times i' \equiv 2/m$ |
| 6  | Nonaxial: $R$ , $R^5$ ; $R^2$ , $R^4$ .<br>Axial: $R^3$        | $\bar{1}$<br>$6/m$     | —<br>$i'$ lies on 6; $6 \times i' \equiv 6/m$   |
| $\bar{6}$<br>( $\equiv 3/m$ )                | For vectors through the mirror:<br>For all other vectors       | $2/m$<br>$\bar{1}$     | $i'$ lies on $m$<br>—   |
| $2_1$  | Axial:   | $2_1/m$                | $i'$ lies on $2_1$ ; $2_1 \times i' \equiv 2_1/m$   |
| $3_1$<br>$3_2$                               | Nonaxial: $R$ and $R^2$  | $\bar{1}$              | No axial vectors are possible   |
| $4_1$<br>$4_3$                               | Nonaxial: $R$ and $R^3$<br>Axial: $R^2$                        | $\bar{1}$<br>$2_1/m$   | —<br>$(4_1, 4_3) \times i' \equiv 2_1/m$  |
| $4_2$  | Nonaxial: $R$ and $R^3$<br>Axial: $R^2$                        | $\bar{1}$<br>$4_2/m$   | —<br>$4_2 \times i' \equiv 4_2/m$   |

\* For other general vectors  $\mathcal{S}(P_s) = \bar{1}$ .\*\*  $R^n$  represents the vector between an atom at  $xyz$  and the one equivalent to it, obtained by the  $n^{\text{th}}$  power of the symmetry operation.

Table 1 (*Continued*)

| Symmetry of fundamental set $\mathcal{S}(S)$                    | Nature of shift vector (only Harker vectors are considered)* | $\mathcal{S}(P_s)$   | Remarks  |
|---|--|----------------------|--|
| $\left. \begin{matrix} 6_1 \\ 6_3 \\ 6_5 \end{matrix} \right\}$ | Nonaxial: $R, R^2, R^4, R^5$<br>Axial: $R^3$                 | $\bar{1}$<br>$2_1/m$ | —<br>$(6_1, 6_5) \times i' \equiv 2_1/m$<br>$6_3 \times i' \equiv 2_1/m$ |
| $\left. \begin{matrix} 6_2 \\ 6_4 \end{matrix} \right\}$        | Nonaxial: $R, R^2, R^4, R^5$<br>Axial: $R^3$                 | $\bar{1}$<br>$2/m$   | —<br>$(6_2, 6_4) \times i \equiv 2/m$                                    |
| $a$   | Nonaxial   | $2/a$                | $a \times i' \equiv 2/a$   |

If now the origin of the Patterson map is shifted by the interatomic vector  $(\alpha\beta)$ , then the superposed points (using the notation of set theory, as adopted by RAMACHANDRAN<sup>3</sup>) are given by,

$$P \times P_{\alpha\beta} = I_\alpha + I'_\beta$$

= elements of the  $\alpha$ th row and the  $\beta$ th column in the  $P$  matrix.

Here  $P_{\alpha\beta}$  stands for the Patterson diagram shifted through the vector  $(\alpha\beta)$ .  $P \times P_{\alpha\beta}$  stands for elements common to  $P$  and  $P_{\alpha\beta}$ ,  $I_\alpha$  is the image of the structure as seen from  $\alpha$  and  $I'_\beta$  is the inverse of the image as seen from  $\beta$ .

Since we know the coordinates (with respect to the Patterson origin) of the peak (representing an interatomic vector) to which the Patterson origin is shifted, being equal to the components of the corresponding interatomic vector, we can find out the coordinates of the auxiliary inversion centre,  $i'$  (say), with respect to Patterson origin. Since we also know the coordinates of the superposed points with respect to the Patterson origin, we can, by subtracting the coordinates of the centre of inversion from the coordinates of the superposed points, find the coordinates of the latter with respect to the inversion centre as origin. These coordinates are then analysed in order to find out the symmetry of the superposition diagram.

The results obtained in the case of all the elementary symmetry operations are given in Table 1. They were obtained by detailed listing



Table 2. *Symmetry of superposition diagram for triclinic and monoclinic space groups*

| No.               | Space group*              | Shift vector from $xyz$ to                          | Nature of shift vector**         | $\mathfrak{S}(P_s)$ | Remarks                                    |
|-------------------|---------------------------|---|----------------------------------|---------------------|--|
| <b>TRICLINIC</b>  |                           |   |                                  |                     |  |
| 1                 | $P1$                      | —   | —                                | $P\bar{1}$          |  |
| 2                 | $P1$                      | $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$                             | Vector passes through inversion  | $P\bar{1}$          |  |
| <b>MONOCLINIC</b> |                           |   |                                  |                     |  |
| 3                 | $P2$                      | $\bar{x}yz$   | Axial, across 2-fold             | $P2/m$              |  |
| 4                 | $P2_1$                    | $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$                 | Axial, across screw $2_1$        | $P2_1/m$            |  |
| 5                 | $C2$<br>( $\equiv C2_1$ ) | $\bar{x}yz$   | Axial, across 2-fold             | $C2/m$              | $C2/m \equiv C2_1/m$                       |
|                   |                           | $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$         | Axial, across screw $2_1$        | $C2_1/m$            | (Also $C2/m \equiv C2/a \equiv C2_1/a$ )   |
| 6                 | $Pm$                      | $x\bar{y}z$   | Non axial, across mirror plane   | $P2/m$              |  |
| 7                 | $Pc$                      | $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$                       | Nonaxial, across glide plane $c$ | $P2/c$              |  |
| 8                 | $Cm$<br>( $\equiv Ca$ )   | $x\bar{y}z$   | Nonaxial, across mirror plane    | $C2/m$              | $C2/m \equiv C2/a$                         |
|                   |                           | $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$         | Nonaxial, across glide plane $a$ | $C2/a$              | (Also $C2/m \equiv C2_1/m \equiv C2_1/a$ ) |
| 9                 | $Cc$<br>( $\equiv Cn$ )   | $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$                       | Nonaxial, across glide plane $c$ | $C2/c$              |  |
|                   |                           | $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ | Nonaxial, across glide plane $n$ | $C2/n$              | $C2/c \equiv C2/n$                         |
| 10                | $P2/m$                    | $x\bar{y}z$   | Nonaxial, across $m$             | $P2/m$              |  |
|                   |                           | $\bar{x}y\bar{z}$                                   | Axial, across diad               | $P2/m$              |  |
|                   |                           | $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$                             | Across inversion                 | $P2/m$              |  |

\* Following the convention of the International Tables.

\*\* Only Harker vectors are considered. Also, the points are assumed to be in general positions.

Table 2 (Continued)

| No. | Space group | Shift vector<br>from $xyz$ to                       | Nature of shift<br>vector | $\mathfrak{S}(P_s)$ | Remarks |
|-----|-------------|---|---------------------------|---------------------|---------|
| 11  | $P2_1/m$    | $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$                 | Axial, across $2_1$       | $P2_1/m$            |         |
|     |             | $x, \frac{1}{2} - y, z$                             | Nonaxial, across $m$      | $P2/m$              |         |
|     |             | $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$                             | Across inversion          | $P2_1/m$            |         |
| 12  | $P2/c$      | $\bar{x}y\frac{1}{2} - z$                           | Axial, across diad        | $P2/m$              |         |
|     |             | $x\bar{y}\frac{1}{2} + z$                           | Nonaxial, across $c$      | $P2/c$              |         |
|     |             | $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$                             | Across inversion          | $P2/c$              |         |
| 13  | $P2_1/c$    | $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$         | Axial, across $2_1$       | $P2_1/m$            |         |
|     |             | $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$               | Nonaxial, across $c$      | $P2/c$              |         |
|     |             | $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$                             | Across inversion          | $P2_1/c$            |         |
| 14  | $C2/m$      | $\bar{x}y\bar{z}$                                   | Axial, across diad        | $C2/m$              |         |
|     |             | $x\bar{y}z$   | Nonaxial, across $m$      | $C2/m$              |         |
|     |             | $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$                             | Across inversion          | $C2/m$              |         |
|     |             | $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$         | Axial, across $2_1$       | $C2_1/m$            |         |
|     |             | $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$               | Nonaxial, across $a$      | $C2/a$              |         |
|     |             | $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$                       | Axial, across diad        | $C2/m$              |         |
| 15  | $C2/c$      | $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$                       | Nonaxial, across $c$      | $C2/c$              |         |
|     |             | $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$                             | Across inversion          | $C2/c$              |         |
|     |             | $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ | Axial, across $2_1$       | $C2_1/m$            |         |
|     |             | $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ | Nonaxial, across $n$      | $C2_1/n$            |         |
|     |             | $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$                       | Axial, across diad        | $C2/m$              |         |
|     |             | $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$                       | Nonaxial, across $c$      | $C2/c$              |         |

as described above. However, it will be noticed that they can all be described by a simple formula, using the notation of group theory. This is

$$\mathfrak{S}(P_s) = [\mathfrak{S}(I_\alpha), \mathfrak{S}(I'_\beta)] \times i',$$

where  $\mathfrak{S}(I_\alpha)$  is the group of symmetry elements of the image  $I_\alpha$  of the structure as seen from  $\alpha$ ,  $\mathfrak{S}(I'_\beta)$  is the corresponding group for the inverse image  $I'_\beta$ , the symbol  $(A, B)$  standing for the group composed of the common elements of  $A$  and  $B$ , and the symbol  $A \times B$  standing

for the direct product of the groups  $A$  and  $B$  (both these corresponding to the standard notation of group theory) (See for example LEDERMANN<sup>4</sup>).

### 3. Symmetry of superposition diagram for triclinic and monoclinic space-groups

Using the above methods, the symmetry of the superposition diagram has been worked out for all the space groups in the triclinic and monoclinic systems. The results are given in Table 2 for various types of Harker vectors. It will be noticed that the symmetry of the superposition diagram may be the same for different Harker shifts. In the case of space groups with centred lattices, (such as  $Cm \equiv Ca$  or  $C2/m \equiv C2_1/m \equiv C2/a \equiv C2_1/a$ ), the different shift vectors lead to the same symmetry, as mentioned in the remarks column. However, the configuration of the symmetry elements as they are directly obtained is shown in the column  $\mathfrak{S}(P_s)$ .

### Acknowledgments

The author is grateful to Professor G. N. RAMACHANDRAN for his helpful guidance and for the illuminating discussions he had with him. Thanks are also due to Dr. S. RAMAN for many helpful discussions he had with him and to the Government of India for the award of a research scholarship during the tenure of which this work was done.

---

<sup>4</sup> WALTER LEDERMANN, Introduction to the theory of finite groups. Oliver and Boyd, Edinburgh and London 1953.

## Die Böhmit-Entwässerung, verfolgt mit einer neuen Röntgenheizkamera\*

Von HORST-UDO LENNÉ

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG.,  
Ludwigshafen am Rhein

Mit 12 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 26. Juni 1961)

### Abstract

An x-ray camera of the Guinier-Seemann-Bohlin-type with a heating stage is described. By means of this, changes in the diffraction patterns resulting from thermal expansion, phase transformations or chemical changes as a function of temperature can be recorded continuously. The maximum temperature which can be attained is 1200°C.

The camera has been used to investigate the dehydration of the well-crystallized boehmite ( $\gamma$  AlOOH) which loses water at approximately 480°C to form tetragonal  $\delta$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The lattice constants of the latter change continuously and irreversibly with temperature. The transformation to  $\theta$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$  corundum begins at approximately 1000°C.

### Auszug

Es wird eine Röntgen-Kamera mit Guinier-Seemann-Bohlin-Strahlengang und einer Vorrichtung zum Erhitzen des Präparates beschrieben, die es gestattet, Änderungen in den Beugungsdiagrammen als Folge von thermischer Ausdehnung, Modifikationswechseln oder chemischen Umwandlungen in Abhängigkeit von der Temperatur kontinuierlich zu registrieren. Die erreichbare Höchsttemperatur beträgt 1200°C.

Mit dieser Kamera wird die Entwässerung des durchkristallisierten Böhmits ( $\gamma$ -AlOOH) verfolgt. Dieser gibt bei ca. 480°C das Wasser ab und bildet tetragonales  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dessen Gitterkonstanten sich kontinuierlich und irreversibel in Abhängigkeit von der Temperatur ändern. Bei ca. 1000°C beginnt die Umwandlung zu  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -Korund.

---

\* Eine vorläufige Mitteilung mit demselben Titel wurde vorgetragen auf der Internationalen Kristallographentagung 1960 in Cambridge, England [Acta Crystallogr. **12** (1960) 987].



## Einleitung

Seit mehr als zwei Jahrzehnten sind die Entwässerung der Aluminiumhydroxyde und die weiteren Umwandlungen der Oxyde Gegenstand zahlreicher Strukturuntersuchungen. Während die thermischen Untersuchungen (z. B. durch Thermowaage oder Differentialthermoanalyse) notwendigerweise an kontinuierlich — zumindest quasikontinuierlich — aufgeheizten Proben durchgeführt wurden, fanden die Röntgenstrukturuntersuchungen an Proben statt, die nach Erreichen der gewünschten Temperatur wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt wurden. Alle kommerziell erhältlichen Heizkameras erlauben nur, bei diskreten Temperaturen Aufnahmen zu machen. Die Goniometerheizzusätze andererseits arbeiten „eindimensional“: entweder wird der Reflexionswinkel bei konstanter Temperatur durchlaufen, oder die Temperatur wird bei konstantem Reflexionswinkel geändert (Oszillationen in einem kleinen Winkelbereich oder automatisches Nachführen der Zählrohrblende auf Linienmaximum ändern hieran wenig). Das Prinzip einer fotografisch kontinuierlich registrierenden Röntgenheizkamera ist einfach und bereits 1932 (BERTHOLD und BÖHM, 1932) erwähnt: ähnlich wie in dem Weissenberg-Böhm-Goniometer wird ein schmaler Streifen längs des Äquators der Zylinderkamera (Debye-Scherrer-Kamera) mit einem Schlitz ausgeblendet, hinter dem der Film langsam und kontinuierlich bewegt wird, während das Präparat das Temperaturprogramm durchläuft. Nach diesem Prinzip wurde unseres Wissens erstmals eine Röntgenkamera durch ENDTER (1956, 1960) gebaut und ebenfalls zur Verfolgung der Aluminiumhydroxydentwässerung eingesetzt (BIEGLER, 1958).

## I. TEIL

### Die Röntgenheizkamera<sup>1</sup>

Für eine Phasenanalyse der Aluminiumhydroxyde (Bayerit, Hydrargillit, Nordstrandit, Böhmit in verschiedenen Kristallisationszuständen, Diaspor) ist das Debye-Scherrer-Verfahren im allgemeinen nicht mehr ausreichend, sondern das mit fokussierender und kristallmonochromatisierter Strahlung arbeitende Guinier-Seemann-Bohlin-Verfahren notwendig. Noch mehr gilt das für die Untersuchung der Vielzahl der Entwässerungsprodukte. Deshalb bauten wir unsere Kamera nach diesem letzten Verfahren (Abb. 1). Konstruktiv ergab sich dabei überdies der Vorteil, daß wegen des verhältnismäßig großen Film-Präparat-Abstandes Heizung und Kühlung so dimensioniert werden konnten, daß das zweite Ziel dieser Kamera, die Umwandlungen bis zum stabilen  $\alpha$ -Korund verfolgen zu können, d. h. Aufheizung bis mindestens 1200 °C, ebenfalls ohne besondere Schwierigkeiten

---

<sup>1</sup> Die Firma Nonius in Delft, Holland, wird demnächst eine Kamera mit den hier beschriebenen Merkmalen kommerziell herstellen.

erreicht wurde. Wir halten es durchaus für möglich, die Kamera auf noch wesentlich höhere Temperaturen „züchten“ zu können.

Da es uns primär auf Phasenanalyse ankam, planten wir die Kamera zur Erfassung der speziell bei den Aluminiumoxyden starken Vorwärtsinterferenzen. Wegen konstruktiver Einfachheit wurde als

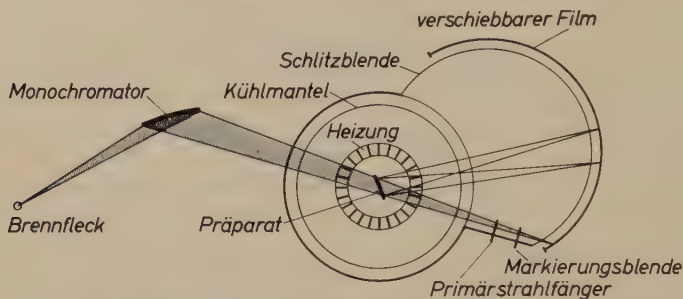


Abb. 1. Grundriß-Skizze der registrierenden Röntgenheizkamera

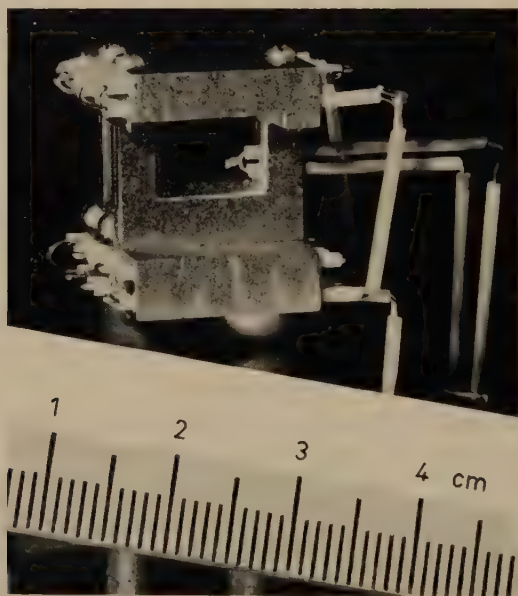


Abb. 2. Heizkopf aus Pt-Ir-Legierung mit Heizdraht und Thermoelement

Filmkassette ein Halbzylinder benutzt, so daß der maximal erreichbare Beugungswinkel  $\vartheta$  auf etwas unter  $90^\circ$  beschränkt bleibt. Die Einstrahlung wählten wir unsymmetrisch um  $30^\circ$  in Subtraktionsstellung und den Radius des Fokussierungskreises zu 114,7 mm, so daß 2 mm  $1^\circ(\vartheta)$  entsprechen. Als Monochromatoren kommen solche mit mehr

als 200 mm Abstand Achse—Fokus in Betracht (z.B. AEG-Monochromator nach JAGODZINSKI; Nonius-Monochromator nach DE WOLFF, den wir einbauten).

Das Präparat wird in einen Rahmen mit der Rechtecksöffnung  $6 \times 7$  mm eingepreßt, so daß es einige Zehntelmillimeter Dicke hat. Dieser Rahmen wird in einen Schieber eingesetzt, der in den Heizkopf eingeschoben wird. Heizkopf und Schieber — beide aus Pt-Ir-Legierung, ebenso der Rahmen — sind so ausgefräst, daß sie als Primärstrahlbegrenzungsblende dienen. Der Heizkopf steht auf Sinterkorundröhrchen und ist in der Tangente des Fokussierungskreises justierbar. Er besitzt Bohrungen für Korund-Isolerröhrchen, die den Pt-Rh-Heizdraht (Durchmesser 0,5 mm) aufnehmen (Abb. 2). Seitlich eingeführt wird ein PtRh/Pt-Thermoelement, das frei in unmittelbarer Nähe des Präparates steht. Diese Heizung genügte jedoch nicht zur sicheren Erreichung von  $1200^{\circ}\text{C}$  im Präparat; wir stellten daher den Kopf zwischen weitere vier offene Pt-Rh-Drahtwicklungen, deren Stützen in der den ganzen Heizkopf umgebenden Steatit-Isolierung eingelassen waren (Abb. 3). Diese wiederum ist umgeben von einer Wasserkühlung und dem Gehäuse. Hieran ist der Träger für die auswechselbare Schlitzblende angebracht, der außerdem den elektromagnetisch herausziehbaren Primärstrahlfänger und eine sehr enge, ebenfalls herausziehbare Schlitzblende birgt, so daß am Ort des Winkels  $0^{\circ}$  nach Belieben — z. B. bei bestimmten Zeiten oder Temperaturen — Marken belichtet werden können. Die Abb. 4 zeigt die betriebsbereite Kamera mit dem eingebauten Filmträger. Der Filmhub beträgt etwa 25 cm, der Kassettentransport (gegen die Schwerkraft) ist mit auswechselbaren Synchronmotoren wählbar, wir arbeiten mit 5 mm/Stunde oder 10 mm/Stunde, so daß Gesamtaufnahmezeiten bis zu ca. 48 oder 24 Stunden möglich sind. Die Schlitzblenden sind ebenfalls auswechselbar; wir verwenden Breiten von 1 oder 3 oder 5 mm. Die Einstellung dieser wählbaren Teile richtet sich nach Intensität der Interferenzen und gewünschter Temperaturauflösung. Sämtliche Öffnungen am Gehäuse sind mit  $25\ \mu$ -Aluminiumfolie abgedeckt (Eintrittsöffnung und Schlitzblende für die Röntgenstrahlen) oder verschließbar (Präparateinführung, Gasfüllungsstutzen). An der Filmkassette befindet sich eine kleine Öffnung mit Zähnen zur Justierung des Monochromators nach der Schneidenmethode. Der Film wird mit Papier eingelegt, außerdem wurde der Kassettenraum mittels Blechen zwischen den Führungsschienen gegen direktes Licht abgedeckt (in Abb. 3 und 4 nicht eingesetzt).

Der Schieber läßt verschiedene Variationen zur Anpassung an die Probleme zu. Wir haben z. B. folgende Möglichkeiten mit Erfolg versucht: die Proben werden in mehrere Lindemann-Glasröhrchen gefüllt, diese auf die notwendige Länge abgeschmolzen und übereinander in den Schieber gelegt (für leichtatomige Pulver, die sich schlecht pressen lassen); der Schieber wird als Küvette mit Aluminiumfolie gebaut (zur Bestimmung des Temperaturverhaltens und der Schmelzpunkte von Hochpolymeren); in den Rahmen wird ein feines

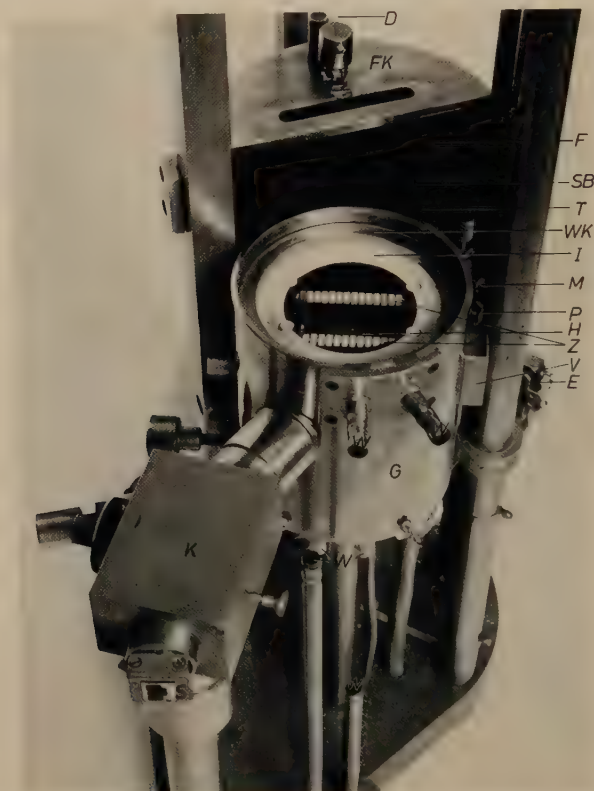


Abb. 3. Blick in die Kamera von oben. Gehäusedeckel, Kühlwasserschläuche und Lichtschutz zwischen den beiden Schienen sind der Übersichtlichkeit wegen abgenommen. Es bedeutet (von oben nach unten): *D* = Stahldraht zum Getriebe (oberhalb der Kamera); *FK* = Filmkassette; *F* = Film (in Schutzpapier eingelegt); *SB* = auswechselbare Schlitzblende; *T* = Träger für Schlitzblende, Primärstrahlfänger und Markierungsblende; *WK* = Wasserkühlung; *I* = Steatit-Isolierung; *M* = Griff zur Markierungsblende; *P* = Gelenk zum Primärstrahlfänger; *H* = Heizkopf (siehe Abb. 2); *Z* = Zusatzheizungen; *V* = Verschlußkappe der Präparateinführöffnung; *E* = Elektromagnet für Primärstrahlfänger; *G* = Gehäuse; *W* = Wasseranschlüsse; *K* = Kristallmonochromator; *S* = Soller-Blende



Platinnetz gespannt und das zu untersuchende Pulver aufgestäubt (für schweratomige Substanzen, die sich nicht durchstrahlen lassen). Die Möglichkeit, den Schieber während der Aufnahme hin- und herzubewegen, ist bereits vorgesehen. Weiterhin kann im Präparat selbst ein Thermoelement untergebracht werden. Auf diese Weise haben wir das eingebaute, freistehende Thermoelement geeicht, indem wir das Vergleichselement in ein  $\alpha$ -Korund-Präparat einbetteten; die Differenz stieg bis auf etwa  $30^\circ$  bei  $1200^\circ\text{C}$ .

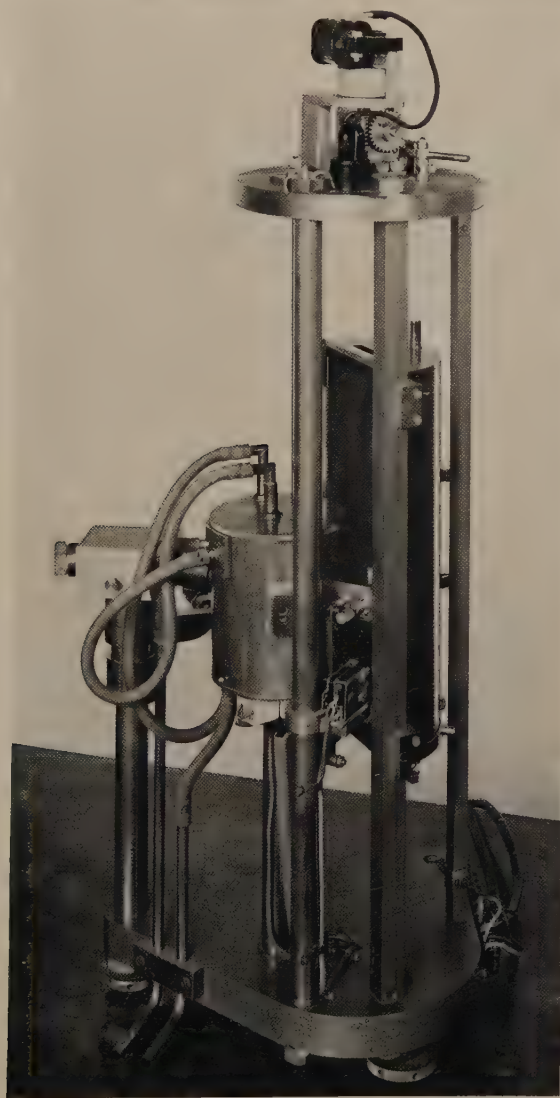


Abb. 4. Gesamtansicht der Kamera

Durch Gasfüllung des Gehäuses haben wir auch Reaktionen an Pulvern verfolgen können (ein ungewolltes Beispiel hierfür siehe Abschnitt 2). Die jetzige Kamera ist nicht evakuierbar; die Evakuierung nur des Gehäuses erscheint am vorteilhaftesten.

Für die Steuerung der Heizung lassen sich grundsätzlich dieselben oder ähnliche Regeleinrichtungen verwenden, wie sie z. B. für Thermowaage oder Differentialthermoanalyse eingesetzt werden. Jedoch ist zu berücksichtigen, daß aus Intensitätsgründen der Filmtransport nur langsam sein darf und darum wegen der gewünschten Auflösung der Temperaturgradient meist erheblich kleiner als in den genannten Anlagen gewählt werden muß (z. B.  $1/2^\circ\text{C}/\text{Minute}$ ).

Den ersten Teil abschließend sei ein kurzer Vergleich mit der entsprechenden Einrichtung bei Elektronenbeugungsanlagen — der Boettcher-Kassette [BOETTCHER und THUN (1952)] — erlaubt, wobei die Schwierigkeiten dieses Verfahrens, die technisch bedingt sind (Arbeiten im Vakuum, ungewollte Erhitzung durch Bestrahlung, das geringe Durchdringungsvermögen der Elektronen usw.) nur am Rande erwähnt seien. Wegen der hohen Intensität arbeitet die Elektronenbeugung wesentlich schneller als die Röntgenbeugung, daher kann der Temperaturgradient sehr groß sein. So können auch kurzlebige instabile Phasen und Vorgänge während eines Phasenwechsels sichtbar gemacht werden. Die Röntgenbeugung dagegen erfaßt die stabilen Phasen, speziell auch solche, die eine sehr langsame Umwandlungsgeschwindigkeit besitzen, wie z. B. die Aluminiumoxyde.

## II. TEIL

### Die Entwässerung des Böhmits

#### A. Literaturauszug

In jüngster Zeit sind gründliche Zusammenfassungen der umfangreichen Literatur über die Entwässerung der Aluminiumhydroxyde erschienen (WOREL, 1957; SAALFELD, 1960). So sei hier nur wiederholt, was für das Verständnis des folgenden notwendig ist.

Der Diaspor geht durch die Entwässerung sofort über in den stabilen  $\alpha$ -Korund, während die anderen Aluminiumhydroxyde  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bilden (HABER, 1925).  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  kristallisiert sehr unvollständig in einer kubischen Spinellstruktur, in der einige Kationen-Plätze nicht besetzt sind (HÄGG und SÖDERHOLM, 1935; KORDES, 1935). Es handelt sich jedoch nicht um völlig reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sondern es sind hierin noch einige Zehntel bis einige Gewichtsprozent  $\text{H}_2\text{O}$  oder Alkalien als Ionen enthalten (KORDES, 1935; GLEMSER und RIECK, 1956). Diese Beimengungen üben eine wesentliche, stabilisierende Funktion aus. Vollständige Entwässerung läßt  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zusammenbrechen.

Die Arbeiten von STUMPF, RUSSEL, NEWSOME und TUCKER (1950) zeigten, daß die Entwässerungsprodukte der verschiedenen Aluminium-

hydroxyde auch verschiedene „Formen“ bilden, die nur wenig von der Spinellstruktur abweichen. Diese „Formen“ kommen dadurch zustande, daß bestimmte Anordnungen der O<sup>2-</sup> bzw. (OH)<sup>-</sup>-Ionen der Aluminiumhydroxyde in den Entwässerungsprodukten erhalten bleiben und somit die Ausbildung der spinellähnlichen Strukturen wesentlich mitbestimmen (ERVIN, 1952; SAALFELD, 1958).

So entsteht aus dem Bayerit das streng kubisch indizierbare  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (STUMPF *et al.*, 1950, u. a.). Dasselbe  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht aus Nordstrandit (LENNÉ, unveröffentlicht). Aus Böhmit dagegen entsteht  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (STUMPF *et al.*, 1950), das sich nach DAY und HILL (1953) kubisch indizieren läßt. Bei weiterer Temperaturerhöhung geht es in das  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (STUMPF) über, das DAY und HILL tetragonal indizieren mit  $a = 7,94 \text{ \AA}$  und  $c = 7,78 \text{ \AA}$ . Dieselben Autoren erwähnen auch einen Übergang ihres kubischen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in das  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, erkennbar an der Aufspaltung der (400)- und (440)-Interferenzen. SAALFELD (1958) stellt durch Einkristall-Untersuchungen fest, daß das Entwässerungsprodukt des Böhmits sofort tetragonal ist mit denselben Gitterkonstanten wie bei DAY und HILL und in dieser Form beständig ist bis etwa 900 °C. Er gibt auch eine Kationen-Verteilung an, die die Verkürzung der  $c$ -Achse erklärt.

## B. Problemstellung

Mit der im 1. Teil beschriebenen Kamera haben wir die Umwandlungen der Aluminiumhydroxyde und -oxyde untersucht. Hier soll speziell über die Umwandlung des durchkristallisierten Böhmits berichtet werden, der durch hydrothermale Entwässerung von Hydrargillit gewonnen wurde. Hierbei wird der wesentliche Anteil der Alkalien, die im Hydrargillit noch enthalten sind, herausgelöst (GINSBERG, 1957). Die Röntgen- und Funkenspektralanalyse sowie die chemische Analyse zeigten noch einen Gehalt von 0,15 Gew.-% Na und jeweils weniger als 0,02 Gew.-% K, Ca, Fe, Si.

Nach der Röntgenbeugungsanalyse ist dieser sehr gut kristallisierte Böhmit frei von anderen Aluminiumhydroxyden. Eine Röntgenheizaufnahme des Böhmits ist in Abb. 5 wiedergegeben. Die Aufnahme hatte eine Laufzeit von nur 7 Stunden und läßt in dieser Konzentration das Wesentliche qualitativ gut sichtbar werden: zwischen Zimmertemperatur und ca. 500 °C ist an der Verschiebung der Diffraktionen die thermische Ausdehnung, deren Anisotropie und Temperaturabhängigkeit gut zu verfolgen. Bei ca. 500° bricht das Böhmitgitter

infolge der Wasserabgabe zusammen, und es entsteht  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ein sehr unvollständig kristallisiertes, stark poröses Material mit einer inneren Oberfläche von ca.  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , erkennbar an den verbreiterten Diffraktionen und der starken Kleinwinkelstreuung.

Unser Augenmerk gilt den drei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Interferenzen 1, 2 und 3, von denen 1 gegenüber allen anderen ausgesprochen scharf erscheint. Die Interferenzen 2 und 3 ändern ihre gegenseitige Lage kontinuierlich: unter  $700^\circ\text{C}$  sind sie getrennt zu beobachten. Zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  scheinen sie sich zu kreuzen. Unter dieser Annahme erhält man

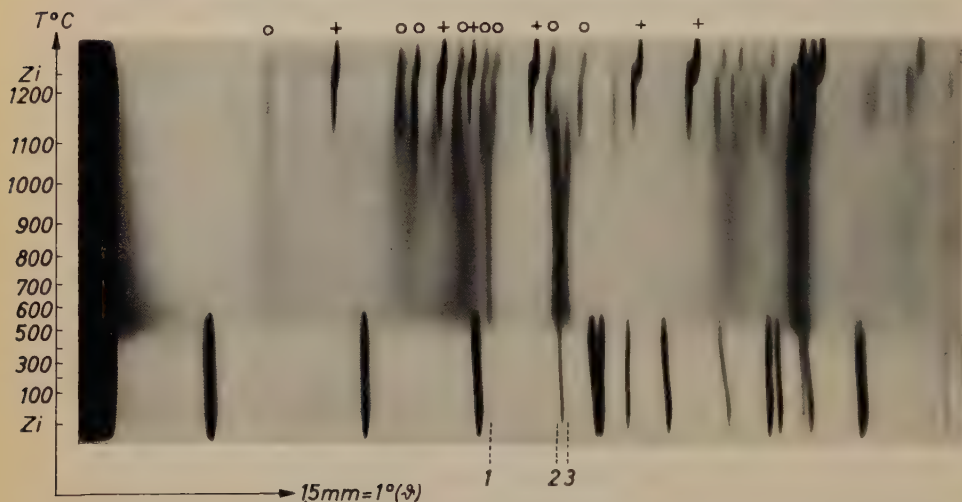


Abb. 5. Röntgenheizaufnahme des Böhmits. 1 = (222), 2 = (400), 3 = (004) des  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Linien mit o =  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mit + =  $\alpha$ -Korund. Nach Erreichen von  $1200^\circ\text{C}$  wurde die Heizung abgestellt, was den Sprung der Beugungswinkel am oberen Bildrand verursacht.

hier ein kubisches Gitter mit  $a \approx 7,9 \text{ \AA}$  (Spinellstruktur). Bei Temperaturen über  $800^\circ\text{C}$  wird das Gitter wieder zunehmend verzerrt. Diese  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form indizieren DAY und HILL (1953) tetragonal mit  $a = 7,94 \text{ \AA}$  und  $c = 7,78 \text{ \AA}$  ( $c < a$ ) bei Zimmertemperatur. Wir haben in der vorläufigen Mitteilung, hiervon ausgehend, die Aufspaltung der Linien unterhalb  $700^\circ\text{C}$  als umgekehrte tetragonale Verzerrung ( $c > a$ ) diskutiert, so daß der kontinuierlichen Umwandlung zwischen  $500^\circ$  und  $1200^\circ\text{C}$  ein einheitlicher Mechanismus zugrunde liegen könnte. Aus früheren Reihenuntersuchungen mit Tempern bei definierter Temperatur und Abkühlen geht hervor, daß diese Verzerrungen in dem gesamten Temperaturbereich irreversibel sind.



Bereits diese Aufnahme legt fast zwingend nahe, zwischen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  nicht mehr zu unterscheiden. Da sich für die Hochtemperaturform die ursprüngliche Bezeichnung  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  von STUMPF *et al.* weitgehend durchgesetzt hat und für diese Form auch andere Herstellungsverfahren als die Böhmit-Entwässerung bekannt geworden sind (ROOKSBY, 1958), haben wir die  $\gamma\text{-}\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Reihe zu  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  zusammengefaßt und vorgeschlagen, wegen der irreversiblen Gitterkonstanten-Änderungen die höchste erreichte Temperatur als Index anzufügen. Wir möchten an dieser Bezeichnung auch aus weiteren Gründen festhalten: Die Eisenoxyde sind isostrukturell mit den Aluminiumoxyden.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Hämatit) gleicht  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korund),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Maghemit) ist streng kubisch indizierbar<sup>2</sup> und entspricht dem  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Es wird nun vermieden, daß ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches dem  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sicher nicht entspricht, ausgerechnet mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bezeichnet wird. Im übrigen könnte die Benennung  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Sammelbegriff für alle spinellähnlichen Aluminiumoxyde wieder eingesetzt werden, was sie seit HABER war und heute de facto weitgehend noch ist.

Bei ca. 1000 °C beginnt die Modifikationsumwandlung in das  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (charakteristische Linien mit + markiert) und bei nur wenig höherer Temperatur bereits  $\alpha$ -Korundbildung (charakteristische Linie mit ○ markiert).

Durch die folgenden Untersuchungen sollten die Gitterkonstanten des  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden, um daraus möglicherweise weitere Aufschlüsse über die Umwandlungsmechanismen zu erhalten. Speziell sollte dabei geklärt werden, ob bei bestimmten Temperaturen tatsächlich eine zumindest pseudokubische Struktur durchlaufen wird.

### C. Auswertung durch Komparatormessung

Zu der gewünschten Ermittlung der Gitterkonstanten und deren Änderungen wurden weitere Heizaufnahmen unter Ausnutzung der technischen Möglichkeiten — Laufzeit über 40 Stunden — gemacht und die Hauptlinien 1, 2 und 3 und die 0°-Linie für Temperaturen in Abständen von 50 °C mit einem Komparator mehrfach gemessen und gemittelt („Direktmessung“).

Zur Eichung des Filmes wurden die Böhmit-Linien bei Zimmertemperatur zu Beginn der Aufnahme und die  $\alpha$ -Korund-Linien bei Zimmertemperatur am Ende der Aufnahme verwendet. Die sich gegenüber den ASTM-Daten (5-0190; 5-0712) ergebenden Korrekturen wurden längs des Filmes linear interpoliert.

<sup>2</sup> V. OOSTERHOUT und ROOIJMANS (1958) haben jedoch schwache Überstrukturreflexe gefunden, die zu einer Verdreifachung einer Achse führen.

Die Interferenz 1 überlappt bei Temperaturen oberhalb  $1000^{\circ}\text{C}$  sehr stark mit einer  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Interferenz, weshalb die Messungen hier sehr unsicher waren. Da jedoch von  $600^{\circ}$  bis  $1000^{\circ}\text{C}$  der Beugungswinkel  $\vartheta_1$  sehr gut linear interpoliert werden konnte (Abb. 6), wurde er über  $1000^{\circ}$  hinaus bis  $1200^{\circ}\text{C}$  ebenfalls linear extrapoliert.

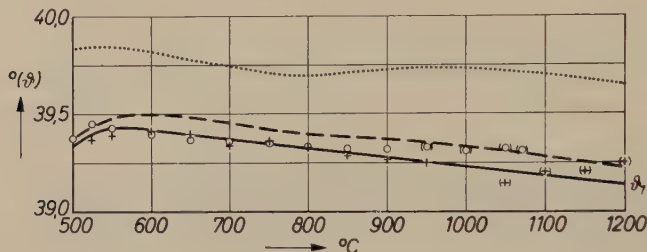


Abb. 6. Gemessene und berechnete Beugungswinkel  $\vartheta_1$  der Interferenz (222). + = Komparatormessungen, o = Anschlußmessungen. Eingeklammerte Messungen blieben unberücksichtigt (siehe Text); — = Interpolation der gültigen Meßwerte; - - = Beugungswinkel berechnet aus  $\vartheta_2 = \vartheta_{400}$  und  $\vartheta_3 = \vartheta_{004}$ ; ..... = Beugungswinkel berechnet aus  $\vartheta_2 = \vartheta_{004}$  und  $\vartheta_3 = \vartheta_{400}$

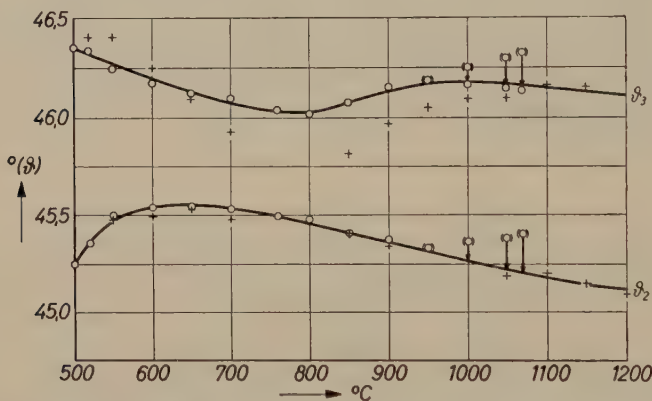


Abb. 7. Gemessene Beugungswinkel  $\vartheta_2$  und  $\vartheta_3$  der Interferenzen (400) und (004). + = Komparatormessungen, o = Anschlußmessungen. Eingeklammerte Werte blieben unberücksichtigt (siehe Text); deren Abweichungen von der Interpolationskurve  $\vartheta_2$  dienten zur Korrektur der Anschlußwerte (Symbol •)

Die Interferenzen 2 und 3 konnten unterhalb  $700^{\circ}\text{C}$  und oberhalb  $850^{\circ}\text{C}$  einzeln gemessen werden, während im Temperaturgebiet zwischen  $700^{\circ}\text{C}$  und  $850^{\circ}\text{C}$  eine Trennung der Interferenzen 2 und 3 visuell nicht mehr möglich war. Der Verlauf der gemessenen Beugungswinkel  $\vartheta_2$ ,  $\vartheta_3$  (Abb. 7) ließ Zweifel offen, ob die Annahme der Kreuzung

zwischen  $700^{\circ}$  und  $850^{\circ}\text{C}$  gerechtfertigt war; dagegen sprach auch der gemessene Verlauf der Interferenz 1 im Vergleich zu den Werten, die sich durch Berechnung aus den Interferenzen 2 und 3 mit der oben angegebenen Indizierung ergaben.

#### D. Auswertung mit Eichsubstanz

Zur besseren Feststellung des Verlaufs von Interferenz 2 und 3 wurde eine weitere Heizaufnahme angefertigt, bei der dem Böhmit eine Eichsubstanz zugemischt wurde („Anschlußmessung“). An diese waren folgende Bedingungen zu stellen: sie darf auch bei höheren Temperaturen nicht mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reagieren (also schieden z. B. alle Oxyde aus); der Schmelzpunkt mußte merklich über  $1200^{\circ}\text{C}$  liegen; der Ausdehnungskoeffizient mußte bis  $1200^{\circ}\text{C}$  bekannt sein; einige Interferenzen sollten in der Nähe der interessanten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Interferenzen liegen. Alle diese Bedingungen wurden sehr gut erfüllt von Rhodium: Gitterkonstante  $a = 3,795_6 \text{ \AA}$ , also fast die Hälfte von der des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -, „Spinells“; Schmelzpunkt über  $2000^{\circ}\text{C}$ ; Ausdehnung sehr genau gemessen in „Festschrift“ (1931). Dem Böhmit wurde etwa  $\frac{1}{2}$  Gewichts-Prozent Rhodium zugemischt, nachdem durch Röntgenspektralanalyse dessen Reinheit und durch Beugungsaufnahmen ein guter Kristallisationszustand festgestellt worden war.

Ab etwa  $1100^{\circ}\text{C}$  wurde jedoch eine deutliche Verbreiterung der Rh-Linien beobachtet. Außerdem koinzidierte die (200)-Linie mit einer  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Linie. Wir werteten beginnend bei  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $520^{\circ}\text{C}$  und  $550^{\circ}\text{C}$  und weiter in  $50^{\circ}$ -Sprüngen deshalb nur bis  $1050^{\circ}$  und  $1070^{\circ}\text{C}$  aus. Wie anschließend noch ausgeführt wird, ergaben sich für die  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Interferenzen oberhalb  $900^{\circ}\text{C}$  zunehmende, überraschende Abweichungen gegenüber der Direktmessung, deren Ursachen in der Eichsubstanz zu suchen waren.

Der Winkelbereich zwischen  $\vartheta = 36^{\circ}$  und  $\vartheta = 54^{\circ}$  wurde fotometriert (Registrierfotometer nach RENNINGER). Da in erster Linie die Lage der Maxima interessierte, wurde auf eine Umzeichnung des Fotometerausschlags auf Röntgenintensitäten verzichtet. Diese waren genügend klein, daß ohne schwerwiegende Fehler sowohl die Intensitäten als auch die Halbwertbreiten der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Interferenzen bestimmt und miteinander verglichen werden konnten.

In Abb. 6 sind eingetragen die Beugungswinkel  $\vartheta_1$  der Interferenz 1 in Abhängigkeit von der Temperatur, in Abb. 8, 9 und 10 die Halbwertsbreite  $H_1$ , die Maximalintensität  $I_1$  und das Produkt  $H_1 \cdot I_1$ . Die so gemessenen  $\vartheta_1$  stimmen gut überein mit den Direktmessungen bis etwa  $900^{\circ}\text{C}$ . Von da ab werden die Anschlußmessungen unsicher in erster Linie wegen des Verhaltens der Eichsubstanz.

Die bei allen Temperaturen sich mehr oder weniger überlappenden Interferenzen 2 und 3 wurden zeichnerisch getrennt (mathematisch behandelt wird dieses Problem durch C. HERMANN, 1942). In den Temperaturgebieten unterhalb  $600^\circ$  und oberhalb  $850^\circ\text{C}$  ist zwischen den beiden Maxima ein ausgeprägtes relatives Minimum, so daß die vollständige Trennung der beiden Interferenzen verhältnismäßig leicht

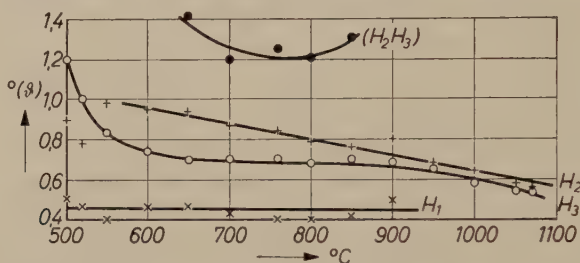


Abb. 8. Halbwertsbreiten  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  und  $(H_2H_3)$

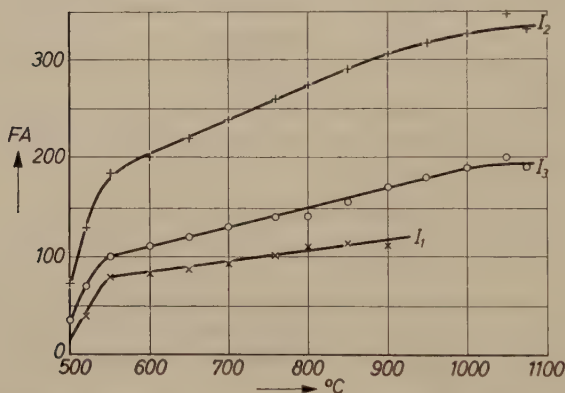


Abb. 9. Maximalintensitäten  $I_1$ ,  $I_2$  und  $I_3$  (FA = Fotometer-Ausschlag in willkürlichen Einheiten)

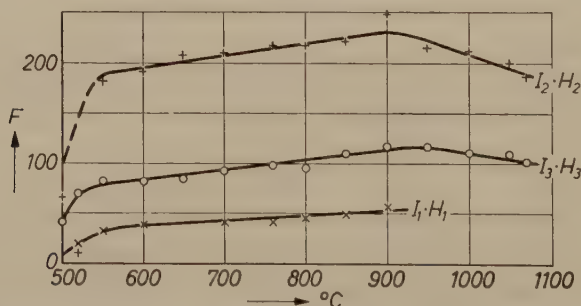


Abb. 10. Integralintensitäten  $I_1 \cdot H_1$ ,  $I_2 \cdot H_2$  und  $I_3 \cdot H_3$  (F = willkürliche „Flächen“-Einheit)



möglich war. Als Hauptkriterium galt hier, daß die Interferenzen symmetrisch sein sollten. Schwierigkeiten ergaben sich bei 500°C, 520°C und bei 1050° und 1070°C, weil zusätzliche Überlappungen einerseits mit Böhmit-, andererseits mit  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Interferenzen zu lösen waren.

Von diesen getrennten Interferenzen wurden die Maximalintensitäten  $I_2, I_3$ , die Halbwertsbreiten  $H_2, H_3$  und die Produkte  $I_2 \cdot H_2, I_3 \cdot H_3$  graphisch gegen die Temperatur aufgetragen (Abb. 8, 9 und 10). Sinnvolle Kurvenzüge von niedrigen zu hohen Temperaturen sind in allen Fällen nur möglich, wenn die Zweige jeweils mit kleinem  $\vartheta$  und mit großem  $\vartheta$  miteinander verbunden werden, die frühere Annahme der Kreuzung also fallen gelassen wird. Zusätzlich sind eingetragen die Gesamthalbwertsbreiten der völlig verschmolzenen Interferenzen (2,3) im Temperaturgebiet 650 bis 850°C. Im Falle der Kreuzung müßte die Halbwertsbreite dieser Koinzidenz vergleichbar mit den Halbwertsbreiten der Einzelreflexe sein, während sie jedoch stets um mehr als 50% darüber liegt.

Aus diesen Interpolationskurven wurden weitere Anhaltspunkte für die Trennung der Reflexe im Zwischengebiet gewonnen, womit diese auch recht gut gelang.

#### E. Reaktion der Eichsubstanz

Eine Ausmessung des Linienverlaufs der Rhodiuminterferenzen in Abhängigkeit von der Temperatur ergab folgendes: Von 20° bis 800°C beträgt die relative lineare Gitterausdehnung  $\frac{a_{800} - a_{20}}{a_{20}} = 0,0087$ . Das steht in ausreichender Übereinstimmung mit 0,0073<sub>5</sub>, was der Festschrift entnommen wurde. Zwischen 900 und 1050°C wurde gefunden  $\frac{a_{1050} - a_{900}}{a_{20}} = 0,0050$ , während der Festschrift für diesen Bereich entnommen wird 0,0017<sub>3</sub>. Der unter diesen Bedingungen gemessene Wert ist also fast dreimal so groß wie der vertrauenswürdige Literaturwert. In den Diffraktionslinien ist bei ca. 950° bis 1000°C auch visuell ein deutlicher Knick feststellbar. Wir vermuten, daß von dieser Temperatur an das Rhodium Fremdstoffe, z.B. Luftsauerstoff, löst, wodurch eine zusätzliche Gitteraufweitung eintritt. Die erwähnte Linienverbreiterung spricht ebenfalls für eine solche Annahme.

#### F. Festlegung der Beugungswinkel und Gitterkonstanten

In der Abb. 7 sind die  $\vartheta$ -Werte der Interferenzen 2 und 3 aufgetragen, wie sie sich durch direkte Messung (+) und durch Anschluß an die Rh-Linien (○) ergeben haben. Für die Interferenz 2 ergibt sich bis

etwa 900 °C eine ausgezeichnete Übereinstimmung der  $\vartheta$ -Werte nach beiden Methoden. Die zunehmenden Abweichungen oberhalb 900 °C führten zu der Nachprüfung des Verhaltens des Rhodiums, worüber oben berichtet wurde. Wir betrachteten deshalb oberhalb 950 °C die direkten Messungen als die gültigen und verwendeten die Abweichungen der Anschlußmessungen hiervon zur Korrektur der Anschlußmessungen in Linie 3.

Für Linie 3 ergibt sich im unteren Temperaturbereich recht gute Übereinstimmung zwischen den beiden Messungen. Im mittleren Temperaturbereich liegen die Anschlußwerte jedoch erheblich über den direkten Meßwerten, soweit diese überhaupt erhältlich waren. Die Ursache liegt auf der Hand: durch die starken Überlappungen erscheint die Interferenz 3 visuell verschoben in Richtung auf die etwa doppelt so starke und daher praktisch nicht verschobene Interferenz 2. In diesem Temperaturbereich sind die Anschlußmessungen die gültigen. Bringt man schließlich an die Anschlußmessungen oberhalb 950 °C die Korrekturen an, wie sie aus Linie 2 ermittelt wurden, so gehen sie in diesem Temperaturbereich wieder über in die Direktmessungen. Wir interpolierten diese Messungen durch die beiden Kurvenzüge 2 und 3, bestimmten daraus die  $\vartheta$ -Werte und die tetragonalen Gitterkonstanten  $a$  und  $c$ , indem wir wie DAY und HILL die Interferenz 2 mit (400) und 3 mit (004) indizierten.

Die Richtigkeit dieser Indizierung wird durch Berechnung des Winkels der Interferenz (222) aus  $a$  und  $c$  und Vergleich mit den Meßdaten der Interferenz 1 (Abb. 6) bekräftigt. Diese Berechnungen zeigen denselben Verlauf wie die Messungen, liegen jedoch systematisch um etwa 0,1° ( $\vartheta$ ) über den Meßwerten. Da dies innerhalb des Vertrauensbereichs liegt, wurde eine weitere Korrektur nicht versucht. Durch diesen Vergleich wird auch die lineare Extrapolation des Winkel  $\vartheta_1$  über 1000° hinaus bestätigt. Die Berechnung von  $d_{222}$  unter Zugrundelegung der umgekehrten Indizierung führt dagegen zur eindeutigen Diskrepanz mit den Messungen.

Eine konsequente Fehlerabschätzung wurde nicht durchgeführt, zumal in den verschiedenen Untersuchungs- und Auswertestufen kaum alle Quellen für zufällige oder systematische Fehler bekannt sein dürften. Erinnert sei an die unvorgesehene Gitteraufweitung der Eichsubstanz; oder an die zeichnerische Trennung der überlappenden Interferenzen. Zu diesem Beispiel sei einiges aufgeführt: auf den Fotogrammen entsprechen 10 mm 1° $\vartheta$ . In den meisten Fällen rechnen wir damit, daß die tatsächliche Lage eines gefundenen Maximums sicher, d. h. mit 95% Wahrscheinlichkeit, in den Bereich (Meßwert  $\pm 1$  mm) fällt. Für die Lage der Eichlinien ist dieser Vertrauensbereich 2  $\sigma$  schätzungs-

weise  $\pm 0,2$  mm; für die Beugungswinkel  $\vartheta$  ergibt sich so ein Vertrauensbereich  $2\sigma$  von ca.  $\pm 0,12^\circ$ , sofern weitere Fehler unberücksichtigt bleiben. Für die Temperaturangaben halten wir  $2\sigma = \pm 10^\circ\text{C}$  auch für den oberen Temperaturbereich nicht für zu klein.

Zur Reduktion der Gitterkonstanten auf Zimmertemperatur wurde in einer Aufnahme bei  $975^\circ\text{C}$  die Heizung unterbrochen;  $\frac{\Delta a}{a}$  wurde gemessen zu 0,0080. Unter Vernachlässigung einer eventuell vorhandenen Anisotropie und Temperaturabhängigkeit ergibt sich so der mittlere

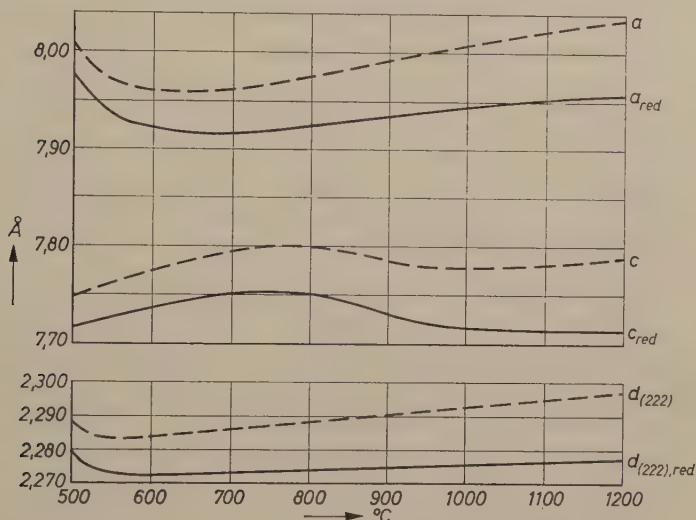


Abb. 11. Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  des tetragonalen  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  und der Netzebenenabstand  $d_{222}$  in Abhängigkeit von der höchsten erreichten Temperatur. — = Werte für die tatsächliche Temperatur; — = Werte reduziert auf Zimmertemperatur. Der Maßstab für  $d_{222}$  wurde so gedehnt, daß die relativen Änderungen in beiden Teilabbildungen vergleichbar sind.

lineare Ausdehnungskoeffizient zu  $8,4 \cdot 10^{-6}$  ( $\text{Grad}^{-1}$ ). [Für  $\alpha$ -Korund wurde der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient nach Abkühlung von  $1200^\circ\text{C}$  zu  $9,8 \cdot 10^{-6}$  ( $\text{Grad}^{-1}$ ) bestimmt. Im „Gmelin“<sup>3</sup> werden Werte zwischen etwa 7 und  $10 \cdot 10^{-6}$  ( $\text{Grad}^{-1}$ ) angegeben; einem Prospekt der Degussa („Degussit Al 23“) entnimmt man  $8,8 \cdot 10^{-6}$  ( $\text{Grad}^{-1}$ )]. Mit obigem Wert wurden die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  und der Netzebenenabstand  $d_{222}$  reduziert. Die Kurven sowohl für die unreduzierten als auch für die reduzierten Werte sind in Abb. 11 aufgetragen.

<sup>3</sup> GMELIN, Handb. anorg. Chem., Syst. 35B (1935) 84–85.

## G. Ergebnisse

Das bei knapp unter  $500^{\circ}\text{C}$  aus Böhmit entstehende Aluminiumoxyd ist tetragonal. Diese Untersuchungen an Pulverpräparaten führen also zu demselben Ergebnis, das SAALFELD (1958) bei der Entwässerung von Einkristallen gefunden hat. Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  mit  $c < a$  bei allen Temperaturen sind nur wenig voneinander verschieden, so daß die Struktur beinahe kubisch ist, wofür auch die Intensitätsverhältnisse sprechen: Wie auch BRINDLEY und NAKAHIRA (1959) feststellen, ist die Intensität von (400) stets etwa doppelt so groß wie die

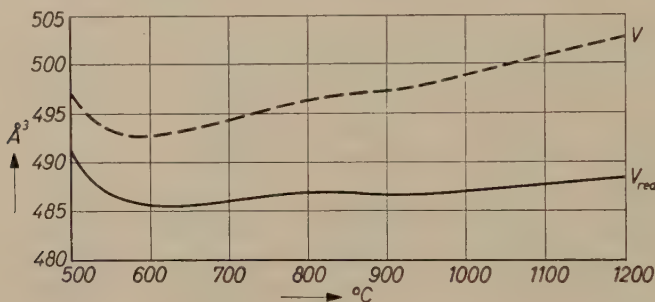


Abb. 12. Zellvolumen des  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der höchsten erreichten Temperatur. ... = Werte für die tatsächliche Temperatur; — = Werte reduziert auf Zimmertemperatur

von (004), was wegen der Flächenhäufigkeit bei einer beinahe kubischen Struktur zu erwarten ist. Gleichheit der Gitterkonstanten (pseudo-kubische Struktur) wird bei keiner Temperatur erreicht.

Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$ , deren Verhältnis und das Zellvolumen (Abb. 12) ändern sich mit weiterer Temperaturerhöhung kontinuierlich und irreversibel. Dabei sind deutlich vier Bereiche zu unterscheiden:

1. Von ca.  $480^{\circ}\text{C}$  (Beginn der Entwässerung) bis ca.  $600^{\circ}\text{C}$  nimmt die kleinere Gitterkonstante  $c$  zu, verkleinert sich jedoch die Gitterkonstante  $a$  beträchtlich, so daß auch das Zellvolumen erheblich abnimmt.

2. Von ca.  $600^{\circ}\text{C}$  an nimmt auch  $a$  langsam zu, das Zellvolumen steigt,  $c$  erreicht bei  $800^{\circ}\text{C}$  das Maximum.

3. Von  $800^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $950^{\circ}\text{C}$  nimmt  $c$  so stark ab, daß trotz der etwas stärkeren Zunahme von  $a$  das Zellvolumen nicht mehr wächst, möglicherweise sogar geringfügig abnimmt.



4. Ab  $1000^{\circ}\text{C}$  nimmt  $a$  wieder etwas langsamer zu,  $c$  bleibt praktisch konstant und das Zellvolumen steigt an.

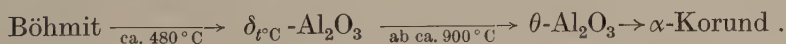
Obwohl die Änderungen der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  der Messung am zugänglichsten sind, sind für die nachfolgende Diskussion die Änderungen des Netzebenenabstandes  $d_{222}$  und des Zellvolumens  $V$  wichtiger, sie seien deshalb nochmals besonders aufgeführt: Der Netzebenenabstand  $d_{222}$  (Abb. 11) fällt bis nahe  $600^{\circ}\text{C}$  stark ab, um dann bis  $1200^{\circ}\text{C}$  praktisch linear mit nur geringer relativer Änderung ständig zu wachsen. Diese Ebenenscharen sind also ab  $600^{\circ}\text{C}$  sehr stabil. Dies wird erhärtet durch den experimentellen Befund, daß die Linienbreite der Interferenz (222) durchweg nur etwa 50 bis 60% von denen der Interferenzen (400) und (004) beträgt (Abb. 8); erwähnt sei auch noch, daß andererseits die Linie (111), in die nur die Kationen streuen, sehr stark verbreitert ist, so daß sie sich kaum vom Untergrund abhebt.

Das Zellvolumen (Abb. 12) fügt sich in die obige Einteilung: zwischen  $480^{\circ}$  und  $600^{\circ}\text{C}$  starke Abnahme, zwischen  $600^{\circ}$  und  $800^{\circ}\text{C}$  deutliche Zunahme, zwischen  $800^{\circ}$  und  $950^{\circ}\text{C}$  konstant oder geringfügige Abnahme, oberhalb  $950^{\circ}$  wiederum Zunahme.

Die Betrachtung der Halbwertsbreiten (Abb. 8) und Intensitäten (Abb. 9) zeigt, daß erstere ständig abnehmen. Die Zahl der Störungen in der Struktur nimmt ab, sofern man die Linienverbreiterung vorwiegend auf Störungen zurückführt. Die Maximalintensitäten nehmen so zu, daß bis  $900^{\circ}\text{C}$  auch die Integralintensitäten, charakterisiert durch das Produkt (Halbwertsbreite  $\times$  Maximalintensität) (Abb. 9), stetig zunehmen. Der starke Anstieg bis  $550^{\circ}\text{C}$  ergibt sich natürlich daraus, daß die Böhmitumwandlung noch nicht vollständig war. Der weitere langsame Anstieg kann erklärt werden durch Kristallisation von bisher „amorpher“ Tonerde; deren Existenz wird durch den starken Untergrund in den Röntgendiagrammen wahrscheinlich gemacht.

Oberhalb etwa  $950^{\circ}\text{C}$  setzen Modifikationswechsel zu  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\alpha$ -Korund ein, so daß in entsprechendem Maße die Intensitäten abnehmen.

Mit der im Abschnitt B vorgeschlagenen Bezeichnung verläuft die Entwässerung des Böhmits nach folgendem Schema:



Dieses stets tetragonale  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist von dem stets kubischen  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , welches durch Entwässerung von Bayerit oder Nordstrandit entsteht, an charakteristischen Merkmalen sicher zu unterscheiden (LENNÉ,

unveröffentlicht). Zweifellos bestehen zwischen dem  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und dem  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  große Strukturähnlichkeiten. Andererseits sind die Unterschiede so ausgeprägt, daß es auch ohne endgültige Strukturaufklärung des  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bereits jetzt gerechtfertigt ist, diese beiden Oxyde als selbständige Modifikationen zu bezeichnen.

### H. Diskussion

Es soll abschließend versucht werden, die experimentellen Befunde zu deuten: 1. Die Netzebenenscharen (222) umfassen in einem Spinell die Hauptebenen der kubisch-dichten Kugelpackung der Sauerstoff-Ionen. Die verhältnismäßig scharfen (222)-Interferenzen lassen nun den Schluß zu, daß die beinahe kubische Kugelpackung der Sauerstoff-Ionen in dem  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  das wesentliche stabile Strukturelement ist, das in der Anlaufperiode unter Erhaltung bestimmter Anordnungen der Böhmitstruktur (ERVIN, 1952; SAALFELD, 1958, 1960) zwischen 480 und 600°C ausgebildet wird. Diese Sauerstoffpackung ändert sich bei weiterer Temperaturerhöhung prinzipiell nicht mehr. Die weiteren Änderungen des Gitters oberhalb vom 600°C betreffen nur noch die Lage der Kationen. Wie im Literaturauszug erwähnt, enthalten die spinellähnlichen Aluminiumoxyde strukturell eingebautes Wasser in geringen Mengen. Mit zunehmender Temperatur wird weiteres Wasser abgegeben, d. h. aber, daß in der Struktur z. B. summarisch 3  $\text{H}_2\text{O}$  durch 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ersetzt werden müssen, damit die Sauerstoffpackung dieselbe bleibt. Während aber bisher die 6 positiven Ladungen — teils als Protonen, teils als  $(\text{OH})^-$  gegenüber  $\text{O}^{--}$  — auf 6 Plätze verteilt waren, konzentrieren sich jetzt diese 6 Ladungen auf nur zwei  $\text{Al}^{+++}$ -Ionen. An den anderen vier Stellen führt das zu elektrostatischer Abstoßung und damit Aufweitung des Gitters. Damit kann die Volumenzunahme zwischen 600° und 800°C gedeutet werden.

Nimmt man an, daß oberhalb 800°C die thermische Energie nicht ausreicht, um weiteres Wasser austreiben zu können, jedoch innerhalb des Gitters eine günstigere Verteilung der Kationen stattfindet, wäre auch die wahrscheinlich gemachte Volumkontraktion in diesem Temperaturbereich erklärt.

Oberhalb 950°C kann wiederum Wasser abgegeben werden, was jedoch zum sofortigen Zusammenbruch der spinellähnlichen Struktur führt und zur Umwandlung in  $\theta$ - oder  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Das noch verbleibende  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird in zunehmendem Maße durch die sich relativ anreichern anderen Kationen (Alkali u. a. statt Protonen) stabilisiert, wodurch das Zellvolumen wieder ansteigt.

### Literatur

- R. BERTHOLD und H. BÖHM (1932), Eine Röntgen-Interferenzkammer für Reihenuntersuchungen bei hohen Temperaturen. *Metallwirtschaft* **11** (1932) 567–569.
- H. BIEGLER (1958), Untersuchungen über die Abbauprodukte sehr reiner Aluminiumhydroxyde. Dissertation Graz 1958.
- A. BOETTCHER und R. THUN (1952), Kinematische Strukturuntersuchungen mit Elektronenstrahlen. *Physik. Verhandl.* **3** (1952) 105–116; [weiterhin DBP 845275 vom 7. 9. 1949 und *Optik* **11** (1954) 22–31].
- G. W. BRINDLEY und M. NAKAHIRA (1959), X-ray diffraction and gravimetric study of the dehydration reaction of gibbsite. *Z. Kristallogr.* **112** (1959) 136–149.
- M. K. B. DAY und V. J. HILL (1953), The thermal transformation of the aluminas and their hydrates. *J. Physic. Chem.* **57** (1953) 946–950.
- F. ENDTER (1956), Tercera Reunion Internacional Sobre Reactividad De Los Solidos, Madrid 1956, Vol. **1**, 291.
- F. ENDTER (1960), Kontinuierliche Verfolgung von Phasenänderungen mit Röntgenstrahlen. *Dechema-Monographien* **38** (1960) 21–30.
- G. ERVIN JR. (1952), Structural interpretation of the diaspor–corundum and boehmite– $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  transition. *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 103–108.
- „Festschrift“ (1931), Festschrift zum fünfzigjährigen Bestehen der Platinschmelze G. Siebert GmbH, Hanau, herausgegeben von H. HOUBEN, Hanau, 1931.
- H. GINSBERG, W. HÜTTIG und G. STRUNK-LICHTENBERG (1957), Die kristallinen Formen des thermischen Abbaues der  $\gamma$ -Aluminiumhydroxyde. *Z. anorg. allgem. Chem.* **293** (1957) 33–46.
- O. GLEMSEK und G. RIECK (1956), Die Bindung des Wassers in den durch thermische Zersetzung von Aluminiumhydroxyden entstandenen Phasen. *Angew. Chem.* **68** (1956) 182.
- F. HABER (1925), Über die Hydroxyde des Aluminiums und des dreiwertigen Eisens. *Naturwiss.* **13** (1925) 1007–1012.
- G. HÄGG und G. SÖDERHOLM (1935), Die Kristallstrukturen von Mg-Al-Spinellen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Überschuß und von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Z. physik. Chem.* **29 B** (1935) 88–94.
- C. HERMANN (1942), Untersuchung über die Trennung nahe benachbarter Maxima. *Ann. Physik* **42** (1943) 378–388.
- E. KORDES (1935), Kristallechemische Untersuchungen über Aluminiumverbindungen mit spinellartigem Gitterbau und über  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . *Z. Kristallogr.* **91** (1935) 193–228.
- G. W. VAN OOSTERHOUT und C. J. M. ROOIJMANS (1958), A new superstructure in gamma-ferric-oxide. *Nature [London]* **181** (1958) 44.
- H. P. ROOKSBY (1958), The preparation of crystalline  $\delta$ -alumina. *J. Appl. Chem.* **8** (1958) 44–49.
- H. SAALFELD (1958), Strukturfragen bei  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Fortschr. Min.* **36** (1958) 72–73.
- H. SAALFELD (1960), Strukturen des Hydrargillits und der Zwischenstufen beim Entwässern. *N. Jahrb. Min.* **95** (1960) 1–87.
- H. C. STUMPF, A. S. RUSSELL, J. W. NEWSOME und G. M. TUCKER (1950), Thermal transformation of aluminas and alumina hydrates. *Ind. Eng. Chem.* **42** (1950) 1398–1403.
- H. WOREL (1957), Beiträge zum System  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ . Dissertation Graz 1957.

## Über natürlichen und künstlichen Gerhardtit

Von H. R. OSWALD

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität  
Bern

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 1. Februar 1961)

### Abstract

Powder data and accurate cell dimensions of both polymorphous forms of  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  were determined with the DE WOLFF focusing monochromator camera. The orthorhombic mineral gerhardtite has  $a = 5.592$ ,  $b = 6.075$ ,  $c = 13.81_2 \text{ \AA}$ , and the synthetic monoclinic modification  $a = 5.605$ ,  $b = 6.087$ ,  $c = 6.929 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94^\circ 29'$ . The two structures must be closely related.

All the methods which should yield specifically orthorhombic or monoclinic crystals according to the literature, always gave monoclinic ones, whereas some other methods gave mixtures of both forms. The orthorhombic modification seems to be stable at low temperatures (below about  $140^\circ\text{C}$ ) according to density and reaction data, while at higher temperatures (between about  $140^\circ\text{C}$  and  $340^\circ\text{C}$ ) the monoclinic form is more stable. Even at low temperatures, however, most synthetic methods favour the formation of the monoclinic form as a metastable intermediate. The transformation monoclinic—orthorhombic is strongly inhibited. Thus natural gerhardtite must have formed very slowly. We succeeded in preparing samples with as much as 80% of the orthorhombic form. Powder diagrams of natural gerhardtite (from Kalabi, Jadotville, Katanga) showed some very weak monoclinic lines too. Layers of both modifications can probably occur in the same "crystal".

### Auszug

Die Pulverdiagramme (Fokussierungskamera nach DE WOLFF) der beiden Modifikationen von  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  wurden indiziert. Als Gitterkonstanten ergaben sich für das orthorhombische Mineral Gerhardtit  $a = 5,592$ ,  $b = 6,075$ ,  $c = 13,81_2 \text{ \AA}$ , und für die synthetische monokline Form  $a = 5,605$ ,  $b = 6,087$ ,  $c = 6,929 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94^\circ 29'$ . Beide Strukturen müssen sehr ähnlich sein.

Sämtliche Herstellungsarten, die nach Literaturangaben spezifisch die rhombische oder die monokline Kristallart liefern sollten, ergaben durchwegs die monokline Form. In einer Anzahl eigener Versuche wurden auch Gemische



beider Modifikationen erhalten. Nach den Dichtewerten und den Syntheseerfahrungen scheint die rhombische Form bei tieferen Temperaturen (unter ca.  $140^{\circ}\text{C}$ ), die monokline Form bei höheren Temperaturen (ca.  $140$  bis  $340^{\circ}\text{C}$ ) die beständigere zu sein. Bei künstlicher Herstellung tritt auch bei tieferen Temperaturen vorwiegend die monokline Modifikation metastabil auf; die Umwandlung monoklin—orthorhombisch ist sehr stark gehemmt. Natürlicher Gerhardtit muß sich demnach sehr langsam gebildet haben. Es gelang, Präparate mit bis zu  $80\%$  orthorhombischen Anteilen herzustellen. In Pulverdiagrammen von natürlichem Gerhardtit (Kalabi, Jadotville/Katanga) wurden auch schwache Reflexe der monoklinen Form festgestellt. Wahrscheinlich können Schichten beider Formen im gleichen „Kristall“ vorliegen.

### 1. Einleitung

Das seltene Mineral Gerhardtit,  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , wurde erstmals von WELLS und PENFIELD<sup>1</sup> näher untersucht und als orthorhombisch erkannt. Sie stellten fest, daß die unter anderem besonders von GERHARDT<sup>2</sup> bearbeitete, künstlich hergestellte Verbindung zwar genau gleich zusammengesetzt ist, aber monoklin kristallisiert mit  $\beta = 94^{\circ}33'$ . Die beiden Kristallarten waren außerordentlich ähnlich, insbesondere ergaben die goniometrischen Achsenverhältnisse  $a:b:c$  nahezu übereinstimmende Werte. Es liegt also ein sehr interessanter Fall von Polymorphie vor. Die Elementarzelle der rhombischen Modifikation (Kristalle von Likasi, Katanga) wurde von KOHLER<sup>3</sup> bestimmt:

$$a = 5,56 \text{ \AA}, \quad b = 6,07 \text{ \AA}, \quad c = 13,71 \text{ \AA}.$$

TOUSSAINT<sup>4</sup> erhielt sehr ähnliche Werte:

$$a = 5,60 \text{ \AA}, \quad b = 6,07 \text{ \AA}, \quad c = 13,83 \text{ \AA}.$$

Beide Autoren bestimmten als Raumgruppe  $D_2^4 - P2_12_12_1$ .

Die Übereinstimmung mit dem goniometrischen Achsenverhältnis von WELLS und PENFIELD<sup>1</sup> bzw. THOREAU<sup>5</sup> ist gut. Die Elementar-

<sup>1</sup> H. L. WELLS and S. L. PENFIELD, Gerhardtite and artificial basic cupric nitrates. *Am. J. Sci.* [3] **30** (1885) 50—57.

<sup>2</sup> C. GERHARDT, Faits pour servir à l'histoire des nitrates et des nitrites. *Ann. Chim. Physique* **18** (1846) 178—188. — C. GERHARDT, Über salpetersaure und salpetrigsaure Salze. *J. prakt. Chem.* **39** (1846) 136—143.

<sup>3</sup> K. KOHLER, Röntgenographische Untersuchungen an Gerhardtit. *Z. Kristallogr.* **106** (1955) 474—475.

<sup>4</sup> J. TOUSSAINT, Sur la gerhardtite de Likasi. *Soc. Géol. Belgique, Ann.* **79** (1956) B 233—235.

<sup>5</sup> J. THOREAU, Sur la découverte d'un nitrate de cuivre, la gerhardtite, au Katanga. *Soc. Géol. Belgique, Ann.* **46** (1923) B 285—290.

zelle enthält 4 Formeleinheiten  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ . Für die monokline Modifikation fanden NOWACKI und SCHEIDEGGER<sup>6</sup> an künstlich hergestellten Kristallen folgende Elementarzelle:

$$a = 5,57_6 \text{ \AA}, \quad b = 6,05_0 \text{ \AA}, \quad c = 6,89_6 \text{ \AA},$$

$$\beta = 94^\circ 30', \text{ Raumgruppe } C_{2h}^2 - P2_1/m, Z = 2 [\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3].$$

Die vollständige Strukturbestimmung<sup>7</sup> ergab eine Schichtstruktur mit einem pseudohexagonalen  $\text{Cu}^{2+}$ -Netz (001) und deformiert-oktaedrisch (4 + 2) koordinierten Kupferionen. Die Struktur ist isotyp mit derjenigen des Kupferhydroxidbromides  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  (AEBI<sup>8</sup>).

## 2. Die Pulverdiagramme und die genauen Gitterdimensionen von monoklinem und orthorhombischem Kupferhydroxidnitrat

In der Literatur ist eine große Anzahl verschiedener Herstellungsmethoden angegeben, die teils die natürliche rhombische, teils die monokline Form von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  ergeben sollen (Literatur bis ca. 1950 zusammengestellt in <sup>9</sup>). Da sich bei Nacharbeitung dieser Vorschriften Unstimmigkeiten zeigten, haben wir mit der hochauflösenden Fokussierungskamera nach DE WOLFF<sup>10</sup> eine größere Anzahl von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ -Präparaten untersucht. Dabei sollten auch die Gitterkonstanten beider Modifikationen möglichst genau bestimmt werden, um sie zu Aussagen über die Beständigkeitsverhältnisse heranzuziehen. Es wurde  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung verwendet ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ). Als Eichsubstanz diente reinstes getrocknetes KCl, Präzisionswerte von SWANSON und TATGE<sup>11</sup>.

<sup>6</sup> W. NOWACKI und R. SCHEIDEGGER, Zur Kristallographie des monoklinen, basischen Kupfernitrates  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$  I. Acta Crystallogr. **3** (1950) 472–473.

<sup>7</sup> W. NOWACKI und R. SCHEIDEGGER, Die Kristallstrukturbestimmung des monoklinen, basischen Kupfernitrates  $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$  II. Helv. chim. Acta **35** (1952) 375–390.

<sup>8</sup> F. AEBI, Die Kristallstruktur des basischen Kupferbromids  $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Helv. chim. Acta **31** (1948) 369–378.

<sup>9</sup> Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Basische Kupfer-(II)-nitrate, System Nr. 60: Cu, Teil B, Lfg. 1 (1958) 188–193, Verlag Chemie.

<sup>10</sup> P. M. DE WOLFF, Multiple Guinier cameras. Acta Crystallogr. **1** (1948) 207–211.

<sup>11</sup> H. E. SWANSON and E. TATGE, Standard x-ray diffraction powder patterns. NBS Circular 539, Vol. I (1953) 65–66.

Das Pulverdiagramm des natürlichen Gerhardtits wurde erhalten mit

Gerhardtit „Mine Likasi“, Congo Belge, Muséum National d'histoire naturelle, Paris, Nr. 125.95 (blaugrüne Kristalle auf Cuprit).

Gerhardtit, „Kalabi, Jadotville, Katanga“ (Belg. Kongo) Kon. Museum van Belgisch-Congo, Tervuren, Nr. 2855 (blaugrüne Kristalle auf Cuprit).

Indizierung nach der Methode von DE WOLFF<sup>12</sup> (Tab. 1) bestätigte die erwähnte orthorhombische Elementarzelle

$$a = 5,592 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad b = 6,075 \pm 0,004 \text{ \AA},$$

$$c = 13,81_2 \pm 0,008 \text{ \AA}, \quad \text{Raumgruppe } D_2^4 - P2_12_1.$$

Die zweite Modifikation wurde aus  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und Marmor bei  $300^\circ$  in eindeutig monoklinen Kristallen hergestellt. Die Indizierung (Tab. 2) ergab die erwähnte monokline Elementarzelle mit

$$a = 5,605 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad b = 6,087 \pm 0,004 \text{ \AA},$$

$$c = 6,929 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad \beta = 94^\circ 29' \pm 4',$$

$$\text{Raumgruppe } C_{2h}^2 - P2_1/m.$$

$a$  und  $b$  sind fast gleich wie beim natürlichen Gerhardtit,  $c$  ist ziemlich genau halb so groß.

Ein Vergleich der Strichdiagramme (Abb. 1) und der Indizierungen zeigt, daß sich beide Kristallstrukturen außerordentlich ähnlich sein müssen, wie bereits W. FEITKNECHT<sup>13</sup> postulierte. Viele Reflexe sind sogar beiden Diagrammen gemeinsam.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit indizierte PISTORIUS<sup>14</sup> künstlich hergestellten Gerhardtit und erhielt eine orthorhombische Elementarzelle

$$a = 11,051 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad b = 5,975 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad c = 6,891 \pm 0,004 \text{ \AA}.$$

<sup>12</sup> P. M. DE WOLFF, On the determination of unit-cell dimensions from powder diffraction patterns. *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 590–595.

<sup>13</sup> W. FEITKNECHT, Die festen Hydroxysalze zweiwertiger Metalle. *Fortschr. chem. Forsch.* **2** (1953) 670–757.

<sup>14</sup> CARL W. F. T. PISTORIUS, Lattice constants of synthetic gerhardtite (orthorhombic basic cupric nitrate). *Z. Kristallogr.* **113** (1960) 478–480.

Tabelle 1. Indizierung von natürlichem Gerhardtit (Kalabi, Jadotville, Katanga)

| hkl | Relative Intensität | $\sin^2\theta$<br>gemessen | $\sin^2\theta$<br>berechnet | hkl   | Relative Intensität | $\sin^2\theta$<br>gemessen | $\sin^2\theta$<br>berechnet | hkl    | Relative Intensität | $\sin^2\theta$<br>gemessen | $\sin^2\theta$<br>berechnet |
|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|-------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|--------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 002 | 10                  | 0,01243                    | 0,01242                     | 124   | 3                   | 0,1328                     | 0,1329                      | 042    | 5                   | 0,2691                     | 0,2694                      |
| 012 | 1                   | 0,02853                    | 0,02848                     | 031   | < 1                 | 0,1474                     | 0,1476                      | [214]  |                     |                            | [0,2700]                    |
| 102 | 1                   | 0,03136                    | 0,03138                     | 222   |                     |                            | 0,1524                      | 208    | 2 v                 | 0,2746                     | 0,2745                      |
| 110 | 3                   | 0,03495                    | 0,03502                     | [205] | 1 v                 | 0,1524                     | [0,1534]                    | 136    |                     |                            | 0,2752                      |
| 111 | 1                   | 0,03806                    | 0,03812                     | 125   | 6                   | 0,1606                     | 0,1608                      | 128    |                     |                            | 0,2819                      |
| 112 | 5                   | 0,04740                    | 0,04744                     | 215   | < 1                 | 0,1690                     | 0,1695                      | [306]  | < 1                 | 0,2816                     | [0,2825]                    |
| 004 | 6                   | 0,04975                    | 0,04968                     | 033   |                     |                            | 0,1724                      | 324    |                     |                            | 0,2846                      |
| 113 | 1                   | 0,06301                    | 0,06301                     | 301   | 2 v                 | 0,1730                     | 0,1738                      | 043    | 3                   | 0,2847                     | 0,2849                      |
| 020 | 2                   | 0,06431                    | 0,06424                     | 026   | < 1                 | 0,1756                     | 0,1760                      | 400    |                     |                            | 0,3033                      |
| 014 | 2                   | 0,06568                    | 0,06574                     | 117   |                     |                            | 0,1872                      | 143    | 3                   | 0,3034                     | 0,3038                      |
| 104 | 2                   | 0,06874                    | 0,06864                     | 206   | 4 v                 | 0,1874                     | 0,1876                      | 044    | 3                   | 0,3066                     | 0,3067                      |
| 200 | 6                   | 0,07588                    | 0,07584                     | 126   | < 1                 | 0,1953                     | 0,1950                      | 0.0.10 | 3 D                 | 0,3119                     | 0,3105                      |
| 022 | 1                   | 0,07656                    | 0,07666                     | 303   |                     |                            | 0,1986                      | 325    |                     |                            | 0,3125                      |
| 201 | 3                   | 0,07889                    | 0,07894                     | 008   | 3                   | 0,1989                     | 0,1987                      | 137    |                     |                            | 0,3155                      |
| 120 | 6                   | 0,08330                    | 0,08320                     | 312   |                     |                            | 0,1992                      | 402    | 4                   | 0,3155                     | 0,3157                      |
| 121 | 8                   | 0,08621                    | 0,08630                     | 216   | 2                   | 0,2033                     | 0,2037                      | 029    |                     |                            | 0,3157                      |
| 202 | 7                   | 0,08818                    | 0,08826                     | 320   |                     |                            | 0,2349                      | 412    |                     |                            | 0,3318                      |
| 210 | 1                   | 0,09193                    | 0,09190                     | 127   | 4                   | 0,2350                     | 0,2353                      | 236    | 3                   | 0,3323                     | 0,3321                      |
| 015 | 2                   | 0,09345                    | 0,09358                     | 321   | 8                   | 0,2378                     | 0,2380                      | 240    |                     |                            | 0,3329                      |
| 122 | 5                   | 0,09550                    | 0,09562                     | 135   | 2                   | 0,2410                     | 0,2410                      | [045]  | 3                   | 0,3356                     | [0,3346]                    |
| 203 |                     |                            | 0,1038                      | 322   | 2                   | 0,2470                     | 0,2473                      | 241    |                     |                            | 0,3361                      |
| 212 | 4 D                 | 0,1039                     | 0,1043                      | [305] |                     |                            | [0,2482]                    | 242    | 5 v                 | 0,3447                     | 0,3453                      |
| 123 | 8 D                 | 0,1112                     | 0,1112                      | 040   | 5                   | 0,2571                     | 0,2570                      | 1.1.10 |                     |                            | 0,3455                      |
| 006 |                     |                            | 0,1118                      | 041   | 3                   | 0,2599                     | 0,2601                      | 404    | 3                   | 0,3526                     | 0,3530                      |
| 204 | 5                   | 0,1255                     | 0,1256                      | 323   |                     |                            | 0,2628                      | 243    | 3                   | 0,3605                     | 0,3608                      |
| 016 | 2                   | 0,1278                     | 0,1279                      | 028   | 5 v                 | 0,2626                     | 0,2629                      | 046    | 2                   | 0,3685                     | 0,3688                      |

D = Dublett

v = verbreiteter Reflex

Tabelle 2. Indizierung der monoklinen, künstlich hergestellten Modifikation von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 

| hkl | Relative Intensität | $\sin^2\theta$<br>gemessen | $\sin^2\theta$<br>berechnet | hkl | Relative Intensität | $\sin^2\theta$<br>gemessen | $\sin^2\theta$<br>berechnet | hkl | Relative Intensität | $\sin^2\theta$<br>gemessen | $\sin^2\theta$<br>berechnet |
|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 001 | 10                  | 0,01243                    | 0,01242                     | 022 | < 1                 | 0,1139                     | 0,1138                      | 104 |                     |                            | 0,2273                      |
| 100 | < 1                 | 0,01895                    | 0,01897                     | 202 | 5                   | 0,1159                     | 0,1160                      | 231 | 1                   | 0,2277                     | 0,2277                      |
| 011 | 2                   | 0,02839                    | 0,02844                     | 103 | < 1                 | 0,1234                     | 0,1236                      | 320 |                     |                            | 0,2348                      |
| 101 | < 1                 | 0,02897                    | 0,02899                     | 013 |                     |                            | 0,1278                      | 302 | 6                   | 0,2350                     | 0,2348                      |
| 101 | 1                   | 0,03584                    | 0,03579                     | 122 | 4                   | 0,1278                     | 0,1279                      | 321 | 5                   | 0,2399                     | 0,2400                      |
| 110 | 4                   | 0,03495                    | 0,03499                     | 202 | 2                   | 0,1355                     | 0,1352                      | 321 | 3 v                 | 0,2546                     | 0,2544                      |
| 111 | 3                   | 0,04508                    | 0,04501                     | 122 |                     |                            | 0,1375                      | 204 |                     |                            | 0,2554                      |
| 002 |                     |                            | 0,04968                     | 103 | 6                   | 0,1376                     | 0,1380                      | 033 |                     |                            | 0,2560                      |
| 111 | 7 D                 | 0,04976                    | 0,04981                     | 221 | 1                   | 0,1474                     | 0,1476                      | 040 | 4                   | 0,2565                     | 0,2563                      |
| 102 | 1                   | 0,06386                    | 0,06385                     | 212 | < 1                 | 0,1514                     | 0,1512                      | 322 | 3                   | 0,2695                     | 0,2700                      |
| 020 | 1                   | 0,06407                    | 0,06408                     | 221 | < 1                 | 0,1574                     | 0,1572                      | 214 |                     |                            | 0,2714                      |
| 012 | 2                   | 0,06568                    | 0,06570                     | 203 | 3                   | 0,1730                     | 0,1733                      | 124 | 3                   | 0,2718                     | 0,2722                      |
| 102 | < 1                 | 0,07345                    | 0,07345                     | 131 | < 1                 | 0,1783                     | 0,1780                      | 124 | 3                   | 0,2911                     | 0,2914                      |
| 200 | 4                   | 0,07598                    | 0,07588                     | 310 |                     |                            | 0,1867                      | 204 | 2                   | 0,2942                     | 0,2938                      |
| 112 | < 1                 | 0,07995                    | 0,07987                     | 123 | 3                   | 0,1874                     | 0,1877                      | 322 | 3                   | 0,2994                     | 0,2989                      |
| 120 |                     |                            | 0,08305                     | 311 | < 1                 | 0,1922                     | 0,1919                      | 400 |                     |                            | 0,3035                      |
| 201 | 8 D                 | 0,08330                    | 0,08350                     | 004 |                     |                            | 0,1987                      | 303 | 2                   | 0,3038                     | 0,3041                      |
| 210 | 1                   | 0,09193                    | 0,09190                     | 222 | 2                   | 0,1987                     | 0,1993                      | 042 |                     |                            | 0,3060                      |
| 121 |                     |                            | 0,09307                     | 203 |                     |                            | 0,2021                      | 401 | 3                   | 0,3062                     | 0,3063                      |
| 201 | 3                   | 0,09320                    | 0,09310                     | 123 | 5 v                 | 0,2024                     | 0,2021                      | 323 |                     |                            | 0,3249                      |
| 121 | 7                   | 0,09807                    | 0,09787                     | 302 |                     |                            | 0,2058                      | 401 | 2                   | 0,3245                     | 0,3255                      |
| 211 | 1                   | 0,09963                    | 0,09952                     | 311 | < 1                 |                            | 0,2063                      | 013 | 3                   | 0,3265                     | 0,3265                      |
| 211 | 3                   | 0,1092                     | 0,1091                      | 132 | 1                   | 0,2077                     | 0,2081                      | 240 | 3                   | 0,3319                     | 0,3322                      |
| 003 | 2                   | 0,1130                     | 0,1118                      | 132 | < 1                 | 0,2179                     | 0,2177                      | 241 | 4                   | 0,3393                     | 0,3398                      |

D = Dublett

v = verbreiteter Reflex

Diese Zelle stimmt nicht mit der von KOHLER<sup>3</sup>, TOUSSAINT<sup>4</sup> und uns gefundenen überein. Dazu kommt, daß die beschriebene Herstellungsart (Kochen von Kupfernitrat- und Natriumazetat-Lösungen) nach



unseren Erfahrungen immer nur die monokline Modifikation ergibt. Der Vergleich der Strichdiagramme beider Kristallarten mit den im gleichen Maßstab gezeichneten Angaben von PISTORIUS (Abb. 1) zeigt, daß dieser in Wirklichkeit die monokline Form herstellt, aber rhombisch indiziert hat. Mit der Zelle von PISTORIUS errechnet sich die röntgenographische Dichte von Gerhardtit zu  $3,504 \text{ g/cm}^3$ , während

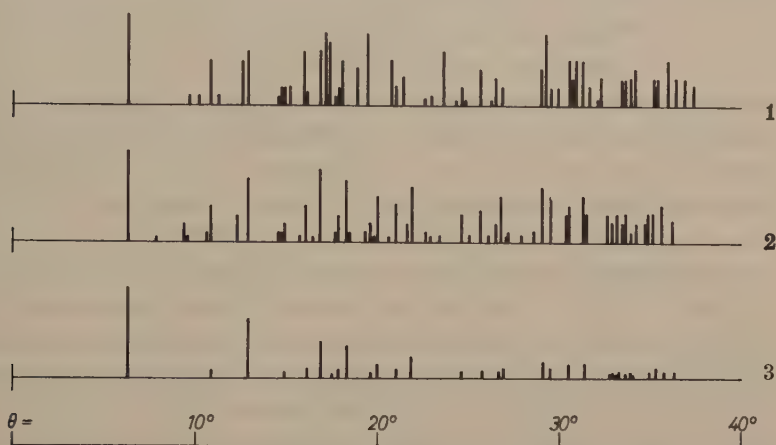


Abb. 1. Strichdiagramme nach Guinier-Aufnahmen,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. 1: Natürlicher Gerhardtit, Kalabi, Jadotville, Katanga; 2: Synthetisches  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , monoklin; 3: Strichdiagramm gezeichnet nach den Angaben von C. W. F. T. PISTORIUS<sup>14</sup>

die gemessene Dichte  $3,40$  bis  $3,43 \text{ g/cm}^3$  beträgt<sup>1,5</sup>. Die von uns ermittelte Elementarzelle der orthorhombischen Modifikation ergibt  $D_{\text{röntg.}} = 3,40_0 \text{ g/cm}^3$ .

### 3. Untersuchung von künstlich hergestellten Kupferhydroxidnitrat-Präparaten

Nach Literaturangaben sollen folgende Herstellungsarten die rhombische Gerhardtit-Modifikation liefern:

a) Erhitzen eines Lösungsgemisches von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und Harnstoff im Mol-Verhältnis 1:1 im geschlossenen Rohr auf  $130^\circ$  nach BOURGEOIS<sup>15</sup>.

<sup>15</sup> L. BOURGEOIS, Sur la préparation du nitrate basique de cuivre cristallisé et sur son identification avec la gerhardtite. Bull. Soc. chim. [3] 3 (1890) 500–502.

b) Erhitzen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  mit Marmor im Einschlußrohr auf Temperaturen von 180 bis 330° nach ROUSSEAU<sup>16</sup>.

c) Längere Berührung von Kupfernitratlösungen mit Calcit nach MICHEL<sup>17</sup>.

d) Umsetzen von Lösungsgemischen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und Harnstoff bei 70° nach LABANUKROM<sup>18</sup>.

Nach unseren Versuchen ergaben alle diese Methoden die monokline Form. Nach c) treten oft sehr schwache Reflexe der rhombischen Form mit auf. Wie schon LABANUKROM beobachtete, werden nach d) bei Anwendung eines Überschusses an Nitratlösung viereckige, rechtwinklige Tafeln gebildet, während bei Anwendung von Harnstoff im Überschuß sechseckige, oft stark aggregierte Tafeln entstehen. Das Röntgendiagramm entspricht aber in beiden Fällen der monoklinen Form.

Die Erklärung für die unzutreffenden Literaturangaben ist darin zu suchen, daß die Unterscheidung beider Formen kristalloptisch nur schwierig oder überhaupt nicht möglich ist. Letzteres ist der Fall, wenn die Verbindung in äußerst dünnen Plättchen (001) entsteht [nach den Methoden a) bis d) praktisch immer].

Eine Reihe weiterer Herstellungsarten liefert nach Literaturangaben die monokline Modifikation (durch eigene Versuche durchwegs bestätigt). Es entstehen häufig derbere Platten (001) kombiniert mit (100), (011) und untergeordnet auch (110). Sie sind auch morphologisch einwandfrei als monoklin zu erkennen. Es sind dies vor allem folgende Verfahren:

e) Erhitzen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in Gegenwart von Kupfermetall auf ca. 150° während 24 Stunden (WELLS und PENFIELD<sup>1</sup>, NOWACKI und SCHEIDEGGER<sup>6</sup>).

f) Erhitzen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  mit Marmor im Einschlußrohr auf 180 bis 330° während 24 bis 48 Stunden (ROUSSEAU<sup>16</sup>).

Weitere Herstellungsarten ergaben folgende Resultate:

g) Metallisches Kupfer wird unter  $\text{O}_2$ -Einleitung in Kupfernitratlösungen gekocht: Monokline Form.

<sup>16</sup> C. ROUSSEAU, Sur une nouvelle méthode de préparation de l'azotate basique de cuivre et des sous-azotates métalliques cristallisés. Comptes rendus Acad. Sciences [Paris] **111** (1890) 38–40.

<sup>17</sup> L. MICHEL, Sur la production artificielle de l'azurite et de la gerhardtite. Bull. Soc. franç. Min. **13** (1890) 139–140.

<sup>18</sup> T. LABANUKROM, Zur Chemie kristalliner Aggregationsformen. Untersuchungen an basischen Kupferverbindungen. Kolloidchem. Beih. **29** (1929) 80 bis 121.

h) Teilweise Fällung von Kupfernitratlösungen mit Alkalien: Es entsteht die zuerst stark fehlgeordnete monokline Form. Beim Altern treten zuweilen auch einige ganz schwache Reflexe der orthorhombischen Form auf.

i) Kochen von Kupferhydroxidcarbonat in Kupfernitratlösungen liefert die monokline Form als mikrokristallines Pulver.

k) Kochen von Kupfernitratlösungen mit  $\text{KNO}_3$  oder mit Natriumacetat liefert stets die monokline Form.

l) Mehrmonatiges Stehenlassen von  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{MgCO}_3$  mit Kupfernitratlösungen bei Zimmertemperatur liefert immer die monokline Form.

Verwendet man natürliches, grobkristallines  $\text{Cu}_2\text{O}$  oder natürlichen Calcit und sehr verdünnte (0,01 n)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen, wobei die Bildung stark verlangsamt wird, so enthält das Produkt geringe Anteile der rhombischen Form.

Ebenso entsteht an natürlichem, monatelang über verdünnter  $\text{HNO}_3$  aufbewahrttem Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ein Gemisch beider Modifikationen.

m) Topochemische Umsetzung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  oder Kupferhydroxidsulfaten (Langit, Antlerit) oder Kupferhydroxidacetaten<sup>19</sup> in Alkalinitrat- oder Kupfernitratlösungen verschiedener Konzentrationen (bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 und 100°) ergeben zwar vorwiegend die monokline Form; es treten aber vielfach auch geringe rhombische Anteile auf.

n) Beim Wegkochen des Ammoniaks aus  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen entsteht die monokline Form rein, während bei langsamer Verwitterung von kristallinem  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  ein Gemisch beider Formen auftritt.

o) Beim Erhitzen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in offenen Gefäßen entstehen folgende Produkte: Bei Temperaturen unter 100° ist die Bildung sehr langsam; das Produkt ist feinteilig, fehlgeordnet und ein Gemisch beider Formen. Wesentlich rascher ist die Bildung zwischen 100 und 130°: es entstehen Gemische ungefähr gleicher Mengen der beiden Formen mit völlig geordneten Strukturen. Bei noch höheren Temperaturen bildet sich nur noch die monokline Modifikation.

p) Läßt man Lösungsgemische von Kupfernitrat und Harnstoff bei Zimmertemperatur stehen, so ist die Hydrolyse außerordentlich

---

<sup>19</sup> J. GAUTHIER, Sur une nouvelle méthode de préparation et sur quelques nouveaux sels basiques de cuivre. Comptes rendus Acad. Sciences [Paris] **248** (1959) 3170—3172.

langsam. Nach anfänglich monokliner Kristallisation wuchsen (im Laufe ungefähr eines Jahres) die Kristalle vorwiegend rhombisch weiter, was zu Präparaten mit ca. 60% rhombischer Form führte.

#### 4. Beurteilung der Beständigkeiten der beiden Modifikationen

Aus dem vorliegenden Material ergibt sich, daß die in der Natur vorkommende Modifikation von Gerhardtit künstlich überhaupt nicht völlig rein erhalten werden konnte.

Ein Vergleich der Dichtewerte zeigt, daß der Gerhardtit wahrscheinlich aber doch die bei Zimmertemperatur stabile Form sein dürfte, denn er besitzt eine etwas dichtere Packung als die monokline Form.

| <i>Dichte des natürlichen Gerhardtits:</i>                           | <i>Dichte der monoklinen Form:</i>                           |
|--|--|
| 3,426 g/cm <sup>3</sup> (Arizona) WELLS und<br>PENFIELD <sup>1</sup> | 3,378 g/cm <sup>3</sup> } WELLS und<br>PENFIELD <sup>1</sup> |
| 3,40 g/cm <sup>3</sup> (Katanga) } THOREAU <sup>5</sup>              | 3,371 g/cm <sup>3</sup> }                                    |
| 3,43 g/cm <sup>3</sup> (Arizona) }                                   | 3,390 g/cm <sup>3</sup> eigene Bestimmung,<br>pyknometrisch  |

Die mit unseren Elementarzellen berechneten röntgenographischen Dichtewerte stimmen damit gut überein:

$$D_{\text{röntg., rhomb. Form}} = 3,40_0 \text{ g/cm}^3$$

$$D_{\text{röntg., mon. Form}} = 3,38_3 \text{ g/cm}^3.$$

Wir haben die nach o) und p) erhaltenen, gut kristallinen Gemische beider Formen in Kupfernitratlösungen verschiedener Konzentrationen auf 100 bzw. 250° C erhitzt. Dabei nahm bei 100° der rhombische Anteil im Laufe weniger Tage bis auf ungefähr 80% zu. Dann verlangsamte sich die Umwandlung aber stark, so daß kein rein rhombisches Produkt erhalten werden konnte. Bei 250° dagegen wandelte sich das Gemisch innert 24 Stunden vollständig in die reine, grobkristalline monokline Modifikation um. Diese Versuche zeigen, daß bei tieferen Temperaturen (bis gegen ca. 140°) die rhombische Form stabiler sein muß, während bei höheren Temperaturen offenbar die monokline Modifikation eindeutig beständiger ist. Hiermit lassen sich die bei den Gerhardtit-Synthesen beobachteten Verhältnisse zwanglos erklären:

Bei Temperaturen von Zimmertemperatur bis ca. 140° C entsteht bei allen relativ rasch ablaufenden Methoden die monokline Modifikation metastabil (Stufenregel!). Infolge sehr geringer Energieunter-



schiede zwischen den beiden Formen ist die Umwandlungstendenz besonders bei Temperaturen unter  $100^{\circ}$  sehr stark gehemmt (vor allem, wenn Keime der rhombischen Form fehlen). Nur sehr langsame Verfahren, besonders nach p), zum Teil auch topochemische Umsetzungen nach m) oder die Oxydation von grobkristallinem Cuprit nach l) ermöglichen die Bildung der rhombischen Form wenigstens teilweise. Auf diese Art erklärt sich die Entstehung des Minerals Gerhardtit in der Oxydationszone der Kupfererze (bes. auf Cuprit), da der Natur sehr viel längere Zeiten zur Verfügung stehen.

Sehr interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß wir durch sehr eingehende Analyse der Röntgendiagramme einzelner, vorsichtig gepulverter Kriställchen des natürlichen Gerhardtits von Kalabi (Jadotville/Katanga) mehrere, allerdings sehr schwache Reflexe der monoklinen Form eindeutig feststellen konnten ( $11\bar{1}$ ,  $121$ ,  $20\bar{2}$ ,  $122$  und andere). Es ist sehr wahrscheinlich, daß in natürlichen wie in synthetischen Produkten rhombische und monokline Schichten im selben „Kristall“ vorliegen können. Dies dürfte ein wesentlicher Grund für die unvollständige Umwandlung monoklin—rhombisch bei tieferen Temperaturen sein. Das Fehlschlagen aller Versuche, die rhombische Modifikation bei höheren Temperaturen (eigene Versuche bis  $340^{\circ}$ ) künstlich herzustellen, wird verständlich, da dann die monokline Form direkt als stabile Phase entsteht.

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT möchten wir für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Durchsicht des Manuskriptes bestens danken. Dem Museum National d'Histoire Naturelle in Paris und dem Kon. Museum van Belgisch Congo, Tervuren (Belgien) verdanken wir die Überlassung von Gerhardtit-Proben.

# Polymorphism in the anhydrous sulphates of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn to 140,000 bars and 750°C

By CARL W. F. T. PISTORIUS

National Physical Research Laboratory, South African Council for Scientific  
and Industrial Research, Pretoria, South Africa

With 15 figures

(Received June 5, 1961)

## Auszug

MnSO<sub>4</sub> hat drei neue Modifikationen bei hohem Druck. Die Umwandlungskurven wurden nachgewiesen zwischen 300°C und 700°C. CoSO<sub>4</sub> hat fünf neue Hochdruckmodifikationen bis 120 Kilobar. NiSO<sub>4</sub> hat acht neue Modifikationen bis 140 Kilobar. CuSO<sub>4</sub> geht bei hohem Druck über in die Raumgruppe  $D_{2h}^{17}$ . Die Pulverlinien wurden gemessen. Eine neue ausfrierbare Modifikation von ZnSO<sub>4</sub> wurde nachgewiesen, und ihre Raumgruppe und Einheitszelle wurden bestimmt. Die Umwandlung bei 740°C wurde verfolgt bis zu 15 Kilobar; sie erwies sich dort als aufgespalten in zwei Umwandlungen. Acht neue Modifikationen von ZnSO<sub>4</sub> wurden nachgewiesen bis 140 Kilobar, die Umwandlungskurven wurden bestimmt. Die thermische Ausdehnung von ZnSO<sub>4</sub> in den drei Achsenrichtungen wurde bestimmt bis zur Temperatur von 660°C.

## Abstract

MnSO<sub>4</sub> has three new polymorphs at high pressure. The transition lines have been plotted in the range 300—700°C. CoSO<sub>4</sub> has five new polymorphs in the range to 120 kbar. NiSO<sub>4</sub> has eight polymorphs to 140 kbar. CuSO<sub>4</sub> transforms to a structure whose space group is  $D_{2h}^{17}$  at higher pressures. Powder data are given for this polymorph. A new quenchable high-pressure form of ZnSO<sub>4</sub> was found, and its crystallographic properties were determined. The transition at 740°C in ZnSO<sub>4</sub> was followed to 15 kbar, where it splits into two transitions. Eight new polymorphs of ZnSO<sub>4</sub> were found at pressures to 140 kbar, and the phase boundaries were plotted. The thermal expansion of ZnSO<sub>4</sub> I in the three axial directions was determined in the range 25—660°C.

## 1. Introduction

Recently there has been a great deal of interest in the crystallography of the anhydrous sulphates of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn, and the lattice constants and probable space groups of the room temperature

phases have now been determined<sup>1-5</sup>. According to these works it was clear that  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  and  $\text{NiSO}_4$  belonged to the orthorhombic space group  $D_{2h}^{17}$ , while  $\text{ZnSO}_4$  and  $\text{CuSO}_4$  belonged to the orthorhombic space group  $D_{2h}^{16}$ . Furthermore, the high-temperature form<sup>5</sup> of  $\text{CoSO}_4$  also belonged to the space group  $D_{2h}^{16}$ . This raised the interesting question of whether the structures of  $\text{CuSO}_4$  and  $\text{ZnSO}_4$  could perhaps be forced into the space group  $D_{2h}^{17}$  by the effect of high pressure, and of whether  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{NiSO}_4$  might possibly have high-temperature polymorphs belonging to space group  $D_{2h}^{16}$ . It is the purpose of this paper to investigate these and related questions to the limits of pressure and temperature at present available in this laboratory.

## 2. Experimental details

The majority of the experiments were carried out in the simple squeezer high-pressure high-temperature apparatus<sup>6</sup>. This apparatus consists of two sintered carbide pistons pressed together by a hydraulic ram. The sample is ordinarily inserted between the two pistons in the form of a powder, and subjected to the desired pressure and temperature for a certain time, after which it is rapidly quenched to room pressure and temperature, and analyzed by means of x-ray diffraction.

This method is very satisfactory for the study of quenchable phase transitions, but fails in the case of rapidly reversible transitions. In order to cope with this problem, a method has recently been developed in this laboratory whereby one measures the electrical resistance of the sample while it is subjected to high pressure and temperature. Poly-

---

<sup>1</sup> P. I. DIMARAS, Morphology and structure of anhydrous nickel sulphate. *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 313–315.

<sup>2</sup> P. A. KOKKOROS and P. J. RENTZEPERIS, The crystal structure of the anhydrous sulphates of copper and zinc. *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 361–364.

<sup>3</sup> C. W. F. T. PISTORIUS, Powder data, unit cell and space group for ferrous sulphate. *Indian J. Physics* **33** (1959) 363–366.

<sup>4</sup> C. W. F. T. PISTORIUS, Crystallographic data for  $\text{MnSO}_4$ . *Journ. Chem. U.A.R.* **3** (1960) 79–82.

<sup>5</sup> C. W. F. T. PISTORIUS, Lattice constants and space groups of the low and high temperature polymorphic forms of anhydrous cobaltous sulfate. *Acta Crystallogr.* **14** (1961) 543–544.

<sup>6</sup> D. T. GRIGGS and G. C. KENNEDY, A simple apparatus for high pressures and temperatures. *Amer. Jour. Sci.* **254** (1956) 722–735.

morphic transitions are then indicated by discontinuities in the curve of resistance against pressure at constant temperature, or in the curve of resistance against temperature at constant pressure. The details of the method are described elsewhere<sup>7</sup>.

In that paper<sup>7</sup> it was stated that the method of increasing the pressure at constant temperature is, in general, not successful, mostly due to variations in the geometry of the sample on changing the pressure. However, since then much more experience has been acquired in carrying out this type of measurement, and one can now safely state that this is a rapid and easy way to plot the phase boundaries of rapidly reversible transitions. The accuracy of measurement is not as high as that obtained when one keeps the pressure constant, and varies the temperature, but the measurements are so much more rapid that it is well worth doing. Furthermore, as BRIDGMAN<sup>8</sup> found, the majority of transitions at very high pressures are relatively insensitive to changes in temperature, and an exploration at constant temperature consequently has a higher probability of revealing new transitions than a similar one at constant pressure.

The present measurements extend to much higher pressures than before. Some remarks concerning the technique are in order. The bottom pistons consist of  $\frac{1}{2}$ " diameter Kennametal K 6, with Udimet 700 piston holders shrunk on them with an interference fit of 0.005". The bottom piston face is flat. The upper pistons are also made up of K 6 and Udimet 700, but 2 mm of the piston protrudes from the holder, and is cut in the form of a truncated cone with an included cone angle of 160°. The flat portion of the upper piston is only 3 mm in diameter. With this experimental setup in the squeezer we have reached a pressure of 175,000 bars at room temperature without any piston damage, and it would no doubt be possible to exceed this value by an appreciable amount. However, the danger exists that the pressures calculated from the piston diameter and the exerted force may be much higher than the actual pressure on the sample. In order to investigate this, it was necessary to measure some known transition in the range of present interest, and to compare the measured value with the value given in the literature.

---

<sup>7</sup> C. W. F. T. PISTORIUS, The monoclinic-cubic transition in lithium sulphate to 25,000 bars. *Z. physik. Chem., Neue Folge* **28** (1961) 262—267.

<sup>8</sup> P. W. BRIDGMAN, Polymorphic transitions of 35 substances to 50,000 kg/cm<sup>2</sup>. *Proc. Amer. Acad. Arts Sciences* **72** (1939) 46—136.



A suitable transition is the high-pressure transition in AgI. SLYKHOUSE and DRICKAMER<sup>9</sup> as well as ZAHNER and DRICKAMER<sup>10</sup> have investigated this transition, and found it to be located at a pressure of 112 to 115 katm, i.e. 113.5 to 116.5 kilobars, at room temperature. This transition is probably that from the NaCl structure to the CsCl structure.

The ionic conductance of AgI, even at room temperature, was high enough to allow measurements to be carried out in our apparatus with ease. The measured resistance remains almost constant with increasing pressure up to the transition point, and then curves away sharply, thereafter increasing strongly with increasing pressure. The average of the readings on increasing and decreasing pressure is 117.4 kilobars. The transition is completely reversible, the readings on increasing and decreasing pressure differing by only 0.5 kilobars. Since the accuracy of the measurements given in the literature may be taken as  $\pm 5$  kilobars, this result is in extremely good agreement with the earlier value in a different type of apparatus. One can probably consider the pressures measured in the squeezer to be correct to within approximately 5% at these high pressures.

In general it is not possible to distinguish between first and second-order transitions by means of resistance measurements in the squeezer. Many transitions which are known to be first-order appear merely as changes of slope in the curves of resistance against pressure. Furthermore, not every discontinuity need imply a transition at all. The exact mechanical behaviour of the sample in the squeezer is not well understood, but it is very probable that shear and plastic flow, as well as recrystallization, take place. These phenomena may also cause discontinuities and slope changes in the resistance curves. However, such discontinuities will not in general be reproducible or reversible. Consequently, it was decided to consider a discontinuity as being due to a transition, whether first- or second-order, only if it satisfies all the following conditions:

- a) It must be reversible;
- b) It must be encountered at least three different temperatures;
- c) The measured phase boundary must be a straight, or almost

---

<sup>9</sup> T. E. SLYKHOUSE and H. G. DRICKAMER, The effect of pressure on the absorption edge in silver halides. *Jour. Physic. Chem. Solids* **7** (1958) 207–209.

<sup>10</sup> J. C. ZAHNER and H. G. DRICKAMER, The effect of pressure on the absorption edge in heavy-metal halides. *Jour. Physic. Chem. Solids* **11** (1959) 92–96.

straight, line in the  $P$ — $T$  plane, or, if it is not, at least five or six points on the boundary must be established.

Obviously many transitions will not be recognized as such, especially those with relatively small regions of stability, but the advantage of being certain that the observed transitions are true transitions outweighs this drawback.

A word of warning may be in order here. The mechanism of recrystallization under these high, at least partially directional pressures is imperfectly understood. It is therefore not impossible that, in spite of the above conditions, some spurious phenomena have been labelled as transitions in the work that follows. However, the final deciding factor must be an x-ray study at these pressures and temperatures. This is not yet feasible. Until such time as such a study is carried out, this uncertainty will remain.

A continually recurring experimental trouble is the occurrence of short circuits between the pistons. Very often the measurements proceed smoothly on raising the pressure, but the pyrophyllite sample holder pinches off at the outer edges of the flat portion of the upper piston when pressure is decreased to reverse the measurements. Usually this is easily recognized by completely erratic changes in the resistance readings. It must be emphasized that such a short circuit need not entail a large drop in the resistance. The reason for shorting is fairly obvious. It is known that the piston faces are appreciably cupped at high pressures, and the pyrophyllite disc extrudes away from this point, thus getting thinner at the edges until only a thin film of pyrophyllite is held in position by the friction. This film easily tears, thereby resulting in a short. Attempts to decrease the prevalence of shorts by increasing the friction by means of a coat of calcined ferric oxide were largely unsuccessful.

It is of great importance to heat the sample initially to 600°C before any measurements are made. Even the presence of a small amount of water vapour can cause completely erratic results, since one then, in effect, measures the resistance of a saturated solution with accompanying freezing, etc.

A final experimental point is the importance of keeping to a tight time schedule. Usually measurements were made one minute after every increase in pressure, and the pressure raised by a fixed amount immediately afterwards. Any laxness in this respect results in spurious discontinuities. This can be easily understood if one realizes

that the sample and the pyrophyllite sample holder are subject to continuous plastic flow and extrusion until the sample assembly is so thin that friction holds it in position.

### 3. $\text{MnSO}_4$

Under ordinary conditions  $\text{MnSO}_4$  crystallizes in the orthorhombic space group  $Cmcm-D_{2h}^{17}$  with a unit cell of  $a = 5.248$ ,  $b = 8.048$  and  $c = 6.842 \text{ \AA}$ . It melts near  $700^\circ\text{C}$ . The starting material used in all the experiments with  $\text{MnSO}_4$  was Merck reagent-grade  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , heated to a temperature sufficient to drive off the water vapour. The analysis was as follows:

|                      |         |
|----------------------|---------|
| Chloride (Cl)        | 0.005%  |
| Heavy metals (as Pb) | 0.001%  |
| Iron (Fe)            | 0.0007% |
| Zinc (Zn)            | 0.007%  |
| Calcium (Ca)         | 0.075%  |
| Magnesium (Mg)       | 0.1%.   |

Attempts were made to determine the change of the melting point with pressure by means of the method of resistance discontinuity at constant pressure, but these attempts (made at 5 and 10 kilobars) failed due to the fact that the apparent resistance decreased rapidly with increasing temperature in the temperature range about the melting point. Consequently the presumed resistance drop at the melting point was masked by the general decrease in resistance. However, if one plots the results on logarithm paper, it would seem that the percentage decrease of resistance between  $704^\circ\text{C}$  and  $715^\circ\text{C}$  is slightly larger than the percentage decrease of resistance in any similar temperature interval in this region, and one can consequently assume the melting point of  $\text{MnSO}_4$  at 4.9 kilobars to be  $710 \pm 10^\circ\text{C}$ . This result gives us virtually no information concerning the slope of the melting curve, however. Attempts to determine the melting point at higher pressures were unsuccessful.

Table 1. *Quenching runs with  $\text{MnSO}_4$*

| Number of run | Pressure (kbar $\pm 1$ ) | Temperature ( $^\circ\text{C} \pm 8$ ) | Time minutes | Product                   |
|---------------|--------------------------|--|--------------|---------------------------|
| 367           | 3.4                      | 854                                    | 40           | $\text{MnSO}_4 \text{ I}$ |
| 370           | 19.2                     | 445                                    | 30           | $\text{MnSO}_4 \text{ I}$ |
| 371           | 19.2                     | 700                                    | 45           | $\text{MnSO}_4 \text{ I}$ |
| 492           | 4.0                      | 959                                    | 20           | $\text{MnSO}_4 \text{ I}$ |

These attempts further served as incidental checks for rapidly reversible transitions in the range from 300°C to the melting point at low pressures. None were observed.

Subsequently a number of runs were made in the squeezer by means of the usual quenching technique in order to determine any possible quenchable polymorphs. These runs are given in Table 1. In

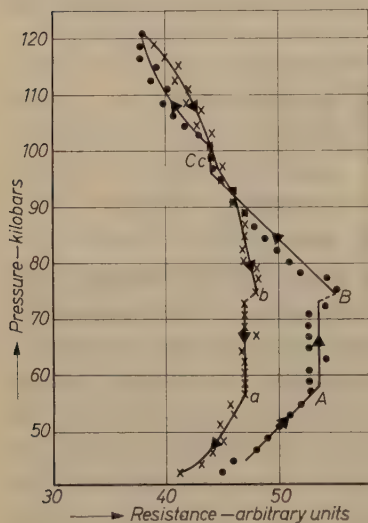


Fig. 1

Fig. 1. The apparent resistance of  $\text{MnSO}_4$  against pressure at 498°C.  $aA$  = I/II transition;  $bB$  = II/III transition;  $cC$  = III/IV transition (somewhat more clear cut at other temperatures)

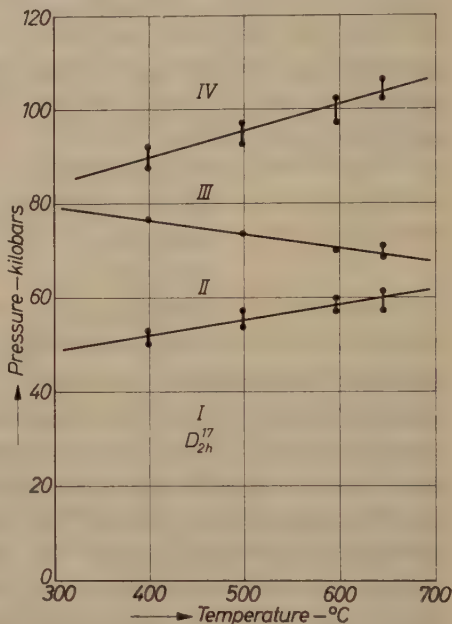


Fig. 2

Fig. 2. The phase diagram of  $\text{MnSO}_4$  in the range 300 to 700°C and 0–120 kilobars

all cases x-ray diffraction indicated the presence of only the usual phase. In the case of runs 370 and 371 the sample was first heated to 500°C at low pressure to drive off all water vapour.

A search was made for rapidly reversible transitions at 510°C and pressures to 50 kbar. The sample assembly was initially heated to 600°C at low pressure, and the temperature then dropped to 510°C. Resistance measurements were made on increasing and decreasing pressure. No definite indication of polymorphism was encountered. However, the extension of the pressure range to 120 kbar brought immediate results. The curve of resistance against pressure at 498°C



to 121 kbar is shown in Fig. 1. There are at least three discontinuities, and all three were reproducible and reversible. Runs were made at 398°C, 498°C, 596°C and 645°C, in all cases to near 120 kilobars, and the transition lines plotted. The phase diagram of  $\text{MnSO}_4$  obtained in this way is shown in Fig. 2. It must be noted that in this and the subsequent phase diagrams the vertical lines do not indicate the maximum experimental error. The upper point of the vertical line is the transition pressure on the up stroke, and the lower point that on the down stroke. The length of such lines indicate the approximate "region of indifference". In many cases there is no noticeable region of indifference, viz. the  $\text{MnSO}_4$  II/III transition in Fig. 2. To these limits must be added the uncertainty in the pressure determination of the squeezer, which can probably safely be taken as  $\pm 1$  kilobar or  $\pm 5\%$  of the pressure, whichever is the larger. The measured slopes and transition pressures of the  $\text{MnSO}_4$  transitions are given in Table 2.

Table 2. *Polymorphic transition lines in  $\text{MnSO}_4$  in the range 300–700°C to 120 kbar*

| Transition | Slope $\frac{dP}{dT}$          | Transition pressure<br>at 500°C |
|------------|--------------------------------|---------------------------------|
| I/II       | $33 \pm \frac{8}{6}$ bars/°C   | $55.2 \pm 3$ kbar               |
| II/III     | $-28 \pm 4$ bars/°C            | $73.5 \pm 3$ kbar               |
| III/IV     | $57 \pm \frac{20}{13}$ bars/°C | $96.6 \pm 6$ kbar               |

Finally it can be mentioned that a sample of  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was subjected to pressures to 59.5 kbar at 80°C. The curve of resistance against pressure showed a sharp change of slope at  $17.1 \pm 1$  kbar. This might be due either to the freezing of a saturated aqueous solution of  $\text{MnSO}_4$ , or to a polymorphic transition of  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Since even a very small amount of adsorbed water can influence the measured resistance by orders of magnitude, the second alternative is unlikely. There are no other discontinuities in the resistance curve to 59.5 kilobars at this temperature.

#### 4. $\text{FeSO}_4$

Under ordinary conditions of pressure and temperature  $\text{FeSO}_4$  crystallizes<sup>3</sup> in the orthorhombic space group  $D_{2h}^{17}$ — $Cmcm$  with  $a = 5.261$ ,  $b = 8.013$ ,  $c = 6.454$  Å. A new quenchable high-temperature polymorph of  $\text{FeSO}_4$  was recently found as the product of

runs made in the squeezer at 800–850°C, 5 kilobars<sup>11</sup>. The x-ray powder-diffraction pattern of high FeSO<sub>4</sub> was very similar to that of the ordinary modification<sup>2</sup> of ZnSO<sub>4</sub>, and an assignment of the peaks yielded the orthorhombic unit-cell dimensions  $a = 4.765$ ,  $b = 8.671$ ,  $c = 6.777$  Å, space group probably  $D_{2h}^{16}$ —*Pbnm*.

Attempts were made to determine the exact transition temperature and the  $P$ – $T$  curve of the low-high transition, but in most of the cases oxidation took place, and the study had to be abandoned. Partial or complete oxidation also prevented a study of possible new rapidly reversible high-pressure transitions by means of the resistance-curve method.

### 5. CoSO<sub>4</sub>

It is known<sup>5</sup> that CoSO<sub>4</sub> exists in two modifications at atmospheric pressure, a low-temperature form which is stable to 432°C, and a high-temperature form which is stable above this temperature<sup>12</sup>. The high-temperature form is quenchable. Low CoSO<sub>4</sub> is orthorhombic,  $a = 5.191$ ,  $b = 7.864$ ,  $c = 6.516$  Å, space group  $D_{2h}^{17}$ —*Cmcm*, and high CoSO<sub>4</sub> is orthorhombic,  $a = 4.738$ ,  $b = 8.603$ ,  $c = 6.699$  Å, space group  $D_{2h}^{16}$ —*Pbnm*. Low-pressure polymorphism for CoSO<sub>4</sub> is thus entirely analogous to that for FeSO<sub>4</sub>, but takes place at a lower temperature.

This quenchable polymorphic transition in CoSO<sub>4</sub> has been investigated at pressures from 4.5 to 23 kilobars and temperatures to 800°C by means of the quenching technique in the squeezer<sup>12</sup>. A sharp break in the transition curve in the  $P$ – $T$  plane was ascribed to the presence of a third polymorph which is stable only at high pressures and could not be obtained at atmospheric pressure. The triple point between the three phases was considered to be located at  $17.4 \pm 1.5$  kilobars,  $624 \pm 10$ °C. Using the earlier data<sup>5</sup> for the densities, it was found that the entropy of the high form (CoSO<sub>4</sub> II) is  $2.3 \pm 0.2$  calories/mole degree more than that of the low form (CoSO<sub>4</sub> I). The transition temperature at atmospheric pressure was extrapolated to  $432 \pm 8$ °C.

The present study immediately revealed that CoSO<sub>4</sub> is unexpectedly rich in polymorphism at high pressures. Runs were made to

<sup>11</sup> C. W. F. T. PISTORIUS, A new quenchable high-temperature polymorph of FeSO<sub>4</sub>. *Naturwiss.* **48** (1961) 129.

<sup>12</sup> C. W. F. T. PISTORIUS, Polymorphism in anhydrous cobaltous sulphate to 25,000 bars and 800°C. *Z. physik. Chem. Neue Folge* **27** (1961) 326–332.

50 kilobars at 360°C, 398°C, 452°C, 500°C, 547°C, 596°C and 662°C. The sample was in all cases first heated to 600°C at 20 kilobars, and the pressure then dropped to a very low value for 1 to 2 minutes to allow water vapour to escape. Previous experience<sup>12</sup> has shown that 1 to 2 minutes is a period sufficiently short not to allow the quenchable I/II transition to proceed in any significant amount under these conditions. The pressure was then raised quickly to just about the I/II phase boundary and the temperature was raised to the desired value for the run. In this way one could be sure that the sample contained no significant amount of CoSO<sub>4</sub> II at the beginning of the run. All these runs were carried out by means of the resistance-discontinuity method, keeping the temperature constant and changing the pressure in 1 kilobar steps.

The starting material in all cases was Hopkin and Williams Analar grade CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O. The company's analysis was:

|                               |        |
|-------------------------------|--------|
| Chloride (as Cl)              | 0.001% |
| Nitrate (as NO <sub>3</sub> ) | 0.002% |
| Nickel (Ni)                   | 0.01%  |
| Iron (Fe)                     | 0.003% |
| Zinc (Zn)                     | 0.005% |
| Alkalies and earths (as Na)   | 0.03%  |

The very first run, that at 500°C, immediately revealed the presence of no less than three new rapidly reversibly high-pressure transitions. One of these turned out to be the previously predicted transition of which the phase boundary intersects the I/II transition line. The agreement between the previous estimate of the I/II/III triple point and the present value is excellent.

A further series of runs was made to pressures of 120 kilobars at temperatures 398°C, 506°C and 620°C. Two more polymorphic transitions were detected in this range. One of these had, however, been encountered earlier at 360°C and 452°C but could not then with certainty be considered as a transition due to condition (b) of section (2).

The geometric details of the polymorphic transition lines in CoSO<sub>4</sub> in the range 350 to 750°C to 120 kilobars are given in Table 3. There is a well defined triple point between the phases I, III and IV, located at  $32 \pm 2$  kilobars,  $402 \pm 20^\circ\text{C}$ . A further triple point between the phases I, IV and V is just beyond the experimental range at

Table 3. *Polymorphic transition lines in CoSO<sub>4</sub> in the range 350–750°C to 120 kbar*

| Transition | Slope $\frac{dP}{dT}$                            | Transition pressure<br>at 500°C                 |
|------------|--|---|
| I/II       | $96 \pm 8 \text{ bars/}^\circ\text{C}$           | $6.1 \pm 1 \text{ kbar}$                        |
| I/III      | $-73 \pm 10 \text{ bars/}^\circ\text{C}$         | $25 \pm 1 \text{ kbar}$                         |
| I/IV       | $20 \pm 20 \text{ bars/}^\circ\text{C}$<br>$-30$ | $31 \pm 2 \text{ kbar at } 350^\circ\text{C}$   |
| II/III     | $42 \pm 10 \text{ bars/}^\circ\text{C}$          | $20.6 \pm 1 \text{ kbar at } 700^\circ\text{C}$ |
| III/IV     | $57 \pm 15 \text{ bars/}^\circ\text{C}$          | $37.7 \pm 2 \text{ kbar}$                       |
| IV/V       | $63 \pm 20 \text{ bars/}^\circ\text{C}$          | $40.6 \pm 2 \text{ kbar}$                       |
| V/VI       | $70 \pm 15 \text{ bars/}^\circ\text{C}$          | $48.8 \pm 2 \text{ kbar}$                       |
| VI/VII     | $110 \pm 20 \text{ bars/}^\circ\text{C}$         | $98 \pm 5 \text{ kbar}$                         |

$31 \pm 2.5$  kilobars and  $345^\circ\text{C}$ . The uncertainty in this temperature may be quite large, however.

We are now in a position to refine the thermodynamic parameters for the I/II and II/III transitions, since the triple point I/II/III is now determined by the intersection of the three transition lines I/II, II/III and I/III, instead of only the first two as before. The best value for the triple point I/II/III is now

$$P_{\text{tr}} = 16.8 \pm 1 \text{ kbar}$$

$$T_{\text{tr}} = 612 \pm 10^\circ\text{C}.$$

Since we know<sup>5</sup> that the density of phase II is 2.58% lower than that of phase I, we can further calculate that near the triple point:

$$\Delta v_{\text{II,I}} = 1.75 \text{ \AA}^3/\text{molecule};$$

$$\Delta v_{\text{III,II}} = -2.42 \text{ \AA}^3/\text{molecule};$$

$$\Delta v_{\text{III,I}} = -0.67 \text{ \AA}^3/\text{molecule};$$

$$\Delta s_{\text{II,I}} = 2.3 \pm .2 \text{ calories/mole degree};$$

$$\Delta s_{\text{III,II}} = -1.6 \pm .4 \text{ calories/mole degree};$$

$$\Delta s_{\text{III,I}} = 0.8 \pm .4 \text{ calories/mole degree}.$$

The I/II phase boundary intersects the  $P = 1$  bar axis at  $438 \pm 7^\circ\text{C}$ . These new values are all within the experimental errors quoted in the earlier paper<sup>12</sup>.

A typical experimental curve of apparent resistance of  $\text{CoSO}_4$  against pressure at  $398^\circ\text{C}$  to 121 kilobars is given in Fig.3. The completed phase diagram of  $\text{CoSO}_4$  in the range  $350^\circ\text{C}$  to  $750^\circ\text{C}$  to 120 kilobars is given in Fig.4. This diagram includes the earlier quenching results.



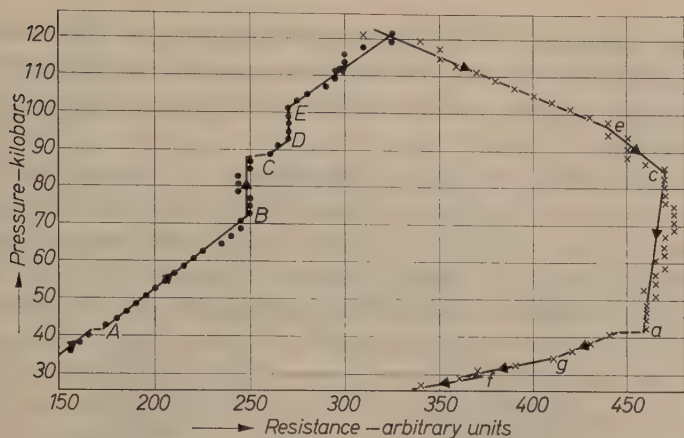


Fig. 3. Curve of apparent resistance of  $\text{CoSO}_4$  against pressure at  $398^\circ\text{C}$  to 121 kilobars.  $Aa = \text{V/VI}$  transition;  $B, D = \text{Nonreversible discontinuities—probably not significant}$ ;  $Cc = \text{VI/VII}$  transition;  $Ee = \text{Reversible discontinuity—may be a transition. Not encountered at all temperatures}$ ;  $f = \text{I/IV}$  transition;  $g = \text{IV/V}$  transition

There are inconclusive indications of a transition passing through 98 kbar,  $398^\circ\text{C}$  and 106 kbar,  $506^\circ\text{C}$ , as well as a possible transition passing through 117 kbar,  $398^\circ\text{C}$  and 115 kbar,  $506^\circ\text{C}$ . However, these were encountered at only two temperatures, and cannot be regarded as definite. A further possibility is a transition line passing through 68 kbar and  $398^\circ\text{C}$ , 71 kbar and  $506^\circ\text{C}$ . These transitions have not been established beyond doubt, and are not given in Fig. 4 or Table 3.

## 6. $\text{NiSO}_4$

Under ordinary conditions of pressure and temperature  $\text{NiSO}_4$  crystallizes the same space group as  $\text{MnSO}_4 \text{ I}$ , low- $\text{FeSO}_4$  and  $\text{CoSO}_4 \text{ I}$ , i.e.  $a = 5.155$ ,  $b = 7.842$ ,  $c = 6.338 \text{ \AA}$ ,  $D_{2h}^{17}-Cmcm^1$ . Since both  $\text{FeSO}_4 \text{ I}$

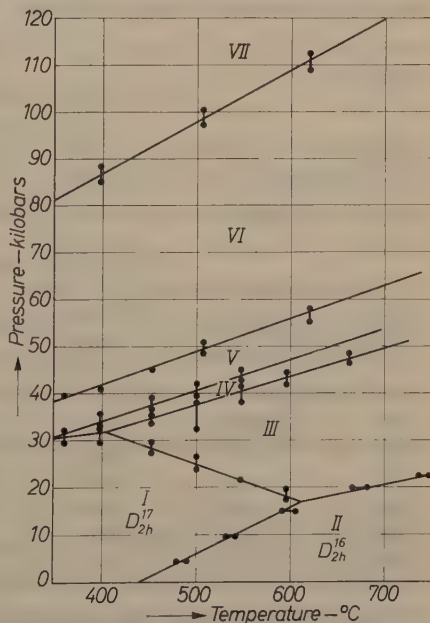


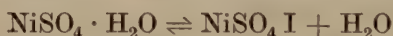
Fig. 4. Phase diagram of  $\text{CoSO}_4$  in the range  $350\text{--}750^\circ\text{C}$  to 120 kilobars

and  $\text{CoSO}_4$  transform to crystals whose symmetry is  $D_{2h}^{16}-Pbnm$  at higher temperatures, it was confidently expected that  $\text{NiSO}_4$  would act in a similar fashion, and a search for this quenchable transition was undertaken.

A number of runs were made in the squeezer by means of the usual quenching technique. The starting material for these and subsequent runs was, unless otherwise mentioned, Merck reagent grade  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , previously heated to  $300^\circ\text{C}$  to drive off the water vapour. The company's analysis of the original material is as follows:

|  |        |
|--|--------|
| Chloride (Cl)                                      | 0.001% |
| Nitrogen (N)                                       | 0.001% |
| Lead (Pb)  | 0.001% |
| Cobalt (Co)  | 0.002% |
| Iron (Fe)  | 0.001% |
| Copper (Cu)  | 0.005% |
| Zinc (Zn)  | 0.05%  |
| Earths and alkalies (as $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) | 0.02%  |

The details of the quenching runs are given in Table 4. The expected high-temperature polymorph was not forthcoming. Run 328 gave some incidental information concerning the hydration-dehydration boundary



which must obviously be located at some temperature above  $450^\circ\text{C}$  at 15 kilobars. This is a higher temperature than one would, on the face of it, expect.

Table 4. *Quenching runs with  $\text{NiSO}_4$*

| Number of run | Pressure $\pm 1$ kbar | Temperature $\pm 10^\circ\text{C}$ | Duration minutes | Starting material                         | Product                                  |
|---------------|-----------------------|------------------------------------|------------------|---|--|
| 300           | Atmospheric           | 300                                | 60               | $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NiSO}_4 \text{ I}$                |
| 328           | 15.0                  | 450                                | 35               | $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| 336           | 4.5                   | 391                                | 30               | $\text{NiSO}_4 \text{ I}$                 | $\text{NiSO}_4 \text{ I}$                |
| 337           | 4.5                   | 798                                | 30               | $\text{NiSO}_4 \text{ I}$                 | $\text{NiSO}_4 \text{ I}$                |
| 340           | 19.2                  | 400                                | 30               | $\text{NiSO}_4 \text{ I}$                 | $\text{NiSO}_4 \text{ I}$                |
| 487           | 2.8                   | 960                                | 15               | $\text{NiSO}_4 \text{ I}$                 | $\text{NiSO}_4 \text{ I}$                |

In order to ensure that the transition from the crystals of space group  $D_{2h}^{17}$  to those of  $D_{2h}^{16}$  is actually absent, and not just appreciably more rapid than in the case of  $\text{CoSO}_4$  or  $\text{FeSO}_4$ , the x-ray powder-

Table 5. *Powder pattern of NiSO<sub>4</sub> at 715°C*

| d <sub>obs.</sub> | d <sub>calc.</sub> | hkl | I   | d <sub>obs.</sub> | d <sub>calc.</sub> | hkl | I  | d <sub>obs.</sub> | d <sub>calc.</sub> | hkl | I  |
|-------------------|--------------------|-----|-----|-------------------|--------------------|-----|----|-------------------|--------------------|-----|----|
| 4.332 Å           | 4.332 Å            | 110 | 12  | 2.496 Å           | 2.496 Å            | 022 | 5  | 1.798 Å           | 1.798 Å            | 222 | 20 |
| 3.939             | 3.941              | 020 | 15  | 2.346             | 2.344              | 130 | 45 | 1.682             | 1.682              | 042 | 12 |
| 3.602             | 3.597              | 111 | 40  | 2.022             | 2.021              | 202 | 22 | 1.635             | 1.635              | 311 | 6  |
| 3.363             | 3.365              | 021 | 22  | 1.972             | 1.971              | 040 | 10 | 1.612             | 1.613              | 004 | 10 |
| 2.592             | (2.593)            | 200 | 100 | 1.896             | 1.896              | 132 | 8  | 1.585             | 1.585              | 133 | 8  |
|                   | 2.587              | 112 |     | 1.890             | 1.888              | 023 | 12 |                   |                    |     |    |

diffraction pattern of NiSO<sub>4</sub> was determined in a high-temperature diffraction oven designed in this laboratory<sup>13</sup>. The temperature was  $715 \pm 10^\circ\text{C}$ . Filtered CoK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$ ) was used in a Philips large-angle recording diffractometer. The powder pattern of NiSO<sub>4</sub> at this temperature was similar to the pattern at room temperature, except for the effect of thermal expansion. The observed powder pattern at  $715^\circ\text{C}$  is given in Table 5. At this temperature the unit-cell dimensions are as follows:

$$\begin{aligned}a &= 5.185 \pm .01 \text{ \AA} \\b &= 7.881 \pm .01 \text{ \AA} \\c &= 6.451 \pm .01 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

The space group is  $D_{2h}^{17}$ - $Cmcm$  as before. These values may be compared with the unit-cell dimensions at  $20$ – $25^\circ\text{C}$ , as determined by DIMARAS<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned}a &= 5.155 \pm .001 \text{ \AA} \\b &= 7.842 \pm .001 \text{ \AA} \\c &= 6.338 \pm .002 \text{ \AA} \\D_{2h}^{17}-Cmcm.\end{aligned}$$

The average coefficients of thermal expansion in the three axial directions over the range  $25$  to  $715^\circ\text{C}$  are:

$$\begin{aligned}\text{In the } a \text{ direction:} & \quad 8.4 (\pm 2) \times 10^{-6} \text{ degree}^{-1}, \\ \text{in the } b \text{ direction:} & \quad 7.2 (\pm 2) \times 10^{-6} \text{ degree}^{-1}, \\ \text{in the } c \text{ direction:} & \quad 2.58 (\pm 2) \times 10^{-5} \text{ degree}^{-1}.\end{aligned}$$

Coefficient of volume expansion:  $4.14 (\pm .6) \times 10^{-5} \text{ degree}^{-1}$ .

It is clear that thermal expansion takes place mainly in the direction of the  $c$  axis.

After these abortive attempts to discover the  $D_{2h}^{16}$  phase in NiSO<sub>4</sub>, it was decided to go over to a study of possible rapidly reversible transitions at higher pressures. The first part of this study extended to pressures of 50 kilobars, and was carried out by means of the method

<sup>13</sup> J. N. VAN NIEKERK, Vacuum furnace for high temperature x-ray diffractometry. Jour. Sci. Instr. **37** (1960) 172–175.

of resistance-discontinuity at constant temperature. Runs were made at 310°C, 429°C, 470°C, 511°C, 583°C and 658°C. In all cases the sample was first heated to 600°C at low pressure to drive off water vapour. Three new polymorphic transitions were obviously present. The curve of resistance against pressure at 583°C to 50 kilobars is shown in Fig. 5. The discontinuities due to the three transitions are very clearly shown.

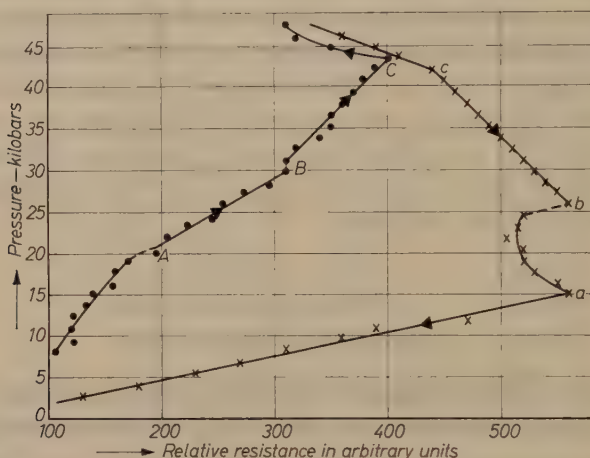


Fig. 5. Curve of apparent resistance of  $\text{NiSO}_4$  against pressure at 583°C to 50 kilobars.  $aA = \text{I/II}$  transition;  $bB = \text{II/III}$  transition;  $cC = \text{III/IV}$  transition

Subsequently the pressure range was extended to 140 kilobars. Five more polymorphic transitions were encountered in this range. The curve of apparent resistance against pressure at 600°C to 130 kilobars is shown in Fig. 6. The runs in this extended pressure range were made at 412°C, 470°C, 515°C and 600°C. The complete phase diagram of  $\text{NiSO}_4$  in the range 300–750°C and to 140 kilobars is shown in Fig. 7.

Extensive work on polymorphic transitions in simple inorganic materials has until recently been carried out only at temperatures below 200°C. In such a low-temperature range it is very likely that many of the transitions which are easily detectable at higher temperatures may be so sluggish as to make detection extremely difficult by means of conventional techniques<sup>8,14</sup>. However, with the present

<sup>14</sup> R. A. FITCH, T. E. SLYKHOUSE and H. G. DRICKAMER, Apparatus for optical studies to very high pressures. *Jour. Opt. Soc. Amer.* **47** (1957) 1015 to 1017.



extension of the temperature range to 700°C or more at pressures above 120 kilobars, or by means of a modification of the optical press which is capable of withstanding 200 kilobars at 400°C<sup>15</sup>, we may, in future, find polymorphism at high pressures and temperatures to be a very common phenomenon also in high-melting inorganic substances.

It must be emphasized that not all the transitions represented in Fig. 7 need be of the first order. There is no way by which a second-order transition can, by means of our technique, be distinguished

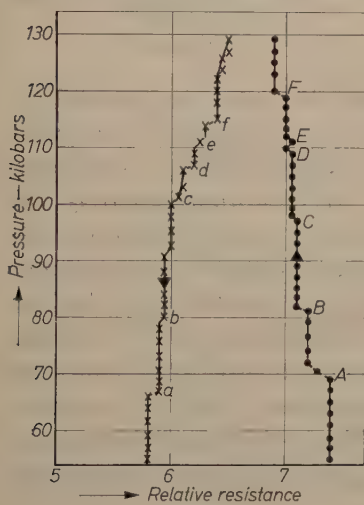


Fig. 6

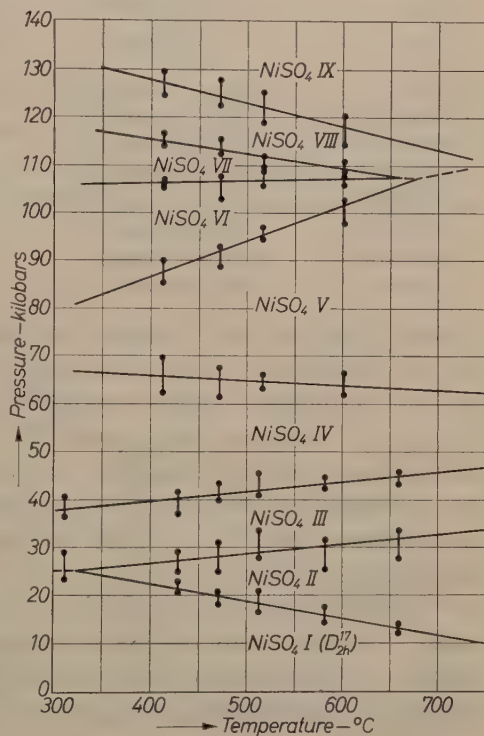


Fig. 7

Fig. 6. Curve of apparent resistance of  $\text{NiSO}_4$  against pressure at 600° to 130 kilobars.  $aA$  = IV/V transition;  $bB$  = Apparently reversible discontinuity which could not be reproduced in further runs. It is uncertain whether it is physically real. The same applies to the other small unmarked discontinuities.  $cC$  = V/VI transition;  $dD$  = VI/VII transition;  $eE$  = VII/VIII transition;  $fF$  = VIII/IX transition

Fig. 7. Phase diagram of  $\text{NiSO}_4$  in the range 300 to 750°C to 140 kilobars

from a first-order transition, since both may involve only a discontinuity in the slope of the curve of apparent resistance against pressure.

The geometric details of the polymorphic transition lines in  $\text{NiSO}_4$  in the range 300–750°C and to 140 kilobars are given in

<sup>15</sup> H. G. DRICKAMER, Personal communication.

Table 6. *Polymorphic transition lines in NiSO<sub>4</sub> in the range 300–750°C to 140 kbar*

| Transition | Slope $\frac{dP}{dT}$  | Transition pressure<br>at 500°C |
|------------|--|---------------------------------|
| I/II       | $-34 \pm 11$ bars/°C   | $19 \pm 1$ kbar                 |
| I/III      | $0 \begin{smallmatrix} +20 \\ -30 \end{smallmatrix}$ bars/°C | $25 \pm 2$ kbar at 300°C        |
| II/III     | $20 \pm 10$ bars/°C  | $29 \pm 1.5$ kbar               |
| III/IV     | $21 \pm 7$ bars/°C   | $41.8 \pm 2$ kbar               |
| IV/V       | $-10 \pm 20$ bars/°C   | $65 \pm 3$ kbar                 |
| V/VI       | $75 \pm 20$ bars/°C  | $94 \pm 5$ kbar                 |
| VI/VII     | $6 \pm 6$ bars/°C  | $106.5 \pm 6$ kbar              |
| VI/VIII    | $-12 \pm 17$ bars/°C   | $108 \pm 7$ kbar at 670°C       |
| VII/VIII   | $-29 \pm 6$ bars/°C  | $112.3 \pm 6$ kbar              |
| VIII/IX    | $-48 \pm 20$ bars/°C   | $123 \pm 6$ kbar                |

Table 6. There is a well defined triple point between the phases I, II and III, located at  $25 \pm 2$  kilobars,  $320 \pm 30^\circ\text{C}$ . The triple point between the phases VI, VII and VIII is located at  $108 \pm 5$  kilobars,  $660 \pm 40^\circ\text{C}$ , and the triple point V/VI/VIII at approximately the same pressure and temperature. The accuracy of the measurements does not allow an estimate of the exact phase relations near this point, as is obvious from Fig. 7. It is, for instance, possible that the two triple points in this region may not be VI/VII/VIII and V/VI/VIII, but V/VI/VII and V/VII/VIII. In any case the two triple points are within 5 kilobars and  $40\text{--}50^\circ\text{C}$  of each other. Finally, an extrapolation, assuming linearity, of the IV/V and V/VI phase boundaries results in a presumed triple point IV/V/VI at  $69 \pm 5$  kilobars,  $170 \pm 50^\circ\text{C}$ .

## 7. CuSO<sub>4</sub>

KOKKOROS and RENTZEPERIS<sup>2</sup> succeeded in growing single crystals of CuSO<sub>4</sub> from a hot solution in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The unit-cell dimensions were  $a = 4.83$ ,  $b = 8.39$ ,  $c = 6.69$  Å, space group  $D_{2h}^{16}\text{--}Pbnm$ . This is the same space group as that of CoSO<sub>4</sub> II<sup>5</sup> and high FeSO<sub>4</sub><sup>11</sup>. Judging from the fact that both FeSO<sub>4</sub> and CoSO<sub>4</sub> transform from crystals of space group  $D_{2h}^{17}$  to crystals of  $D_{2h}^{16}$  at higher temperatures, the obvious  $P\text{--}T$  conditions where a possible phase of CuSO<sub>4</sub> belonging to the space group  $D_{2h}^{17}$  might be found would be at low temperatures, or, alternatively, at higher pressures.

A few runs were made in the squeezer by means of the quenching technique. The starting material in these and subsequent experiments

was Merck reagent grade  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , heated to  $300^\circ\text{C}$  for a few hours to drive off water vapour. The company's analysis of the original material was as follows:

|               |         |
|---------------|---------|
| Chloride (Cl) | 0.0005% |
| Nitrogen (N)  | 0.004%  |
| Nickel (Ni)   | 0.002%  |
| Iron (Fe)     | 0.005%  |

The runs made were at 24.4 kilobars,  $410^\circ\text{C}$ ; 4.6 kilobars,  $853^\circ\text{C}$  and 18.3 kilobars,  $714^\circ\text{C}$ . The duration of all runs was one hour. Except for the run at  $853^\circ\text{C}$ , where some thermal decomposition occurred, the expected form, i.e.  $D_{2h}^{16}$ , of  $\text{CuSO}_4$  was the only quenchable product in every case.

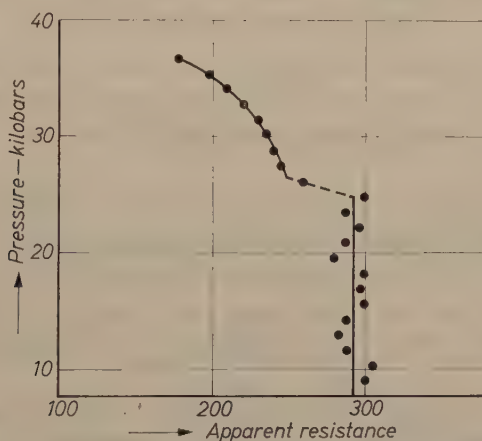


Fig.8. Curve of apparent resistance of  $\text{CuSO}_4$  against pressure at  $440^\circ\text{C}$  to 40 kilobars

A study of possible rapidly reversible transitions at pressures to 50 kilobars was then undertaken. The sample was in all cases first heated to  $600^\circ\text{C}$  at low pressure to drive off water vapour. The curve of apparent resistance of  $\text{CuSO}_4$  against pressure at  $440^\circ\text{C}$  is shown in Fig.8. Only one transition was observed. The transition is very clearly indicated, and involves a change of slope as well as a discontinuous jump of the resistance. Runs were made at  $260^\circ\text{C}$ ,  $275^\circ\text{C}$ ,  $313^\circ\text{C}$ ,  $440^\circ\text{C}$  and  $502^\circ\text{C}$ . The transition was observed in all cases, and was easily reversible at higher temperatures. However, a run at  $555^\circ\text{C}$  showed no trace of any transition up to 54 kilobars. The transition line and the experimental points are shown in Fig. 9.

The interest in this transition was increased when the positions of the observed transition pressures indicated that the transition line in the  $P$ - $T$  plane would extrapolate to  $80 \pm 100^\circ\text{C}$  at atmospheric pressure. An attempt was consequently made to determine the x-ray powder diffraction pattern of the new low-temperature phase in the high-temperature oven which was available. When the oven was evacuated, the reverse transition, i.e. from the easily available high-temperature form to the low-temperature form, was impossibly

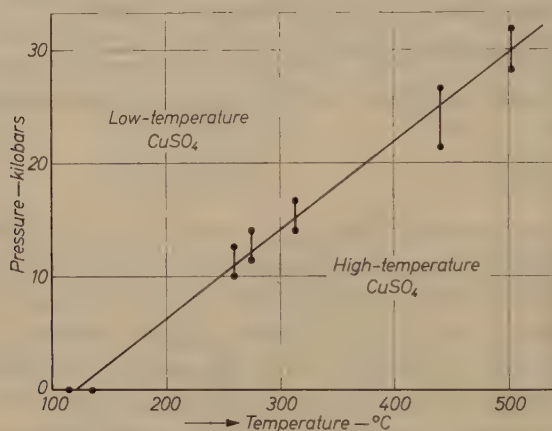


Fig. 9. Phase diagram of  $\text{CuSO}_4$  in the range 100 to 540°C to 40 kilobars. There is no further definite evidence for polymorphism in the range to 120 kilobars

sluggish, and even a period of several hours at room temperature was insufficient for the transition to take place. However, it is well known that even a very small amount of water vapour acts as a mineralizer in many instances, and speeds up solid-solid reaction rates by large amounts. Consequently, a small amount of water vapour was introduced into the oven. Allowance now had to be made for interfering  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  peaks, but a possible reverse transition was finally established at  $125 \pm 35^\circ\text{C}$ . The powder diffraction pattern of the presumed low-temperature phase is given in Table 7, and that of the high-temperature phase,

Table 7. Powder pattern of low  $\text{CuSO}_4$

| $d_{\text{obs.}}$ | $d_{\text{calc.}}$ | hkl | I  | $d_{\text{obs.}}$ | $d_{\text{calc.}}$ | hkl | I  | $d_{\text{obs.}}$ | $d_{\text{calc.}}$ | hkl | I  |
|-------------------|--------------------|-----|----|-------------------|--------------------|-----|----|-------------------|--------------------|-----|----|
| 4.179 Å           | 4.182 Å            | 110 | 40 | 2.550 Å           | 2.552 Å            | 022 | 4  | 1.775 Å           | 1.774 Å            | 222 | 7  |
| 3.857             | 3.864              | 020 | 2  | 2.479             | 2.486              | 200 | 11 | 1.674             | 1.674              | 042 |    |
| 3.548             | 3.548              | 111 | 45 | 2.296             | 2.288              | 130 | 5  | 1.674             | 1.675              | 004 | 10 |
|                   | 3.348              | 021 |    | 2.091             | 2.091              | 220 | 5  | 1.599             | 1.598              | 155 | 5  |
| 3.347             | 3.351              | 002 |    | 1.964             | 1.970              | 115 | 5  | 1.554             | 1.555              | 114 | 4  |
| 2.615             | 2.615              | 112 | 35 | 1.937             | 1.934              | 025 | 5  |                   |                    |     |    |

\* = Intensity obscured by  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  peak



Table 8. Powder pattern of high  $\text{CuSO}_4$  at  $180^\circ\text{C}$ 

| $d_{\text{obs.}}$ | $d_{\text{calc.}}$ | hkl | I   | $d_{\text{obs.}}$ | $d_{\text{calc.}}$ | hkl | I  | $d_{\text{obs.}}$ | $d_{\text{calc.}}$ | hkl | I  |
|-------------------|--------------------|-----|-----|-------------------|--------------------|-----|----|-------------------|--------------------|-----|----|
| 4.17 Å            | (4.181 Å)          | 200 | 70  | 2.319 Å           | 2.320 Å            | 102 | 8  | 1.773 Å           | (1.773 Å)          | 222 | 30 |
|                   | (4.182)            | 101 |     | 2.303             | 2.297              | 221 | 12 |                   | (1.773)            | 420 |    |
| 3.918             | 3.916              | 011 | 5   |                   | (2.091)            | 202 |    | 1.672             | 1.672              | 040 | 8  |
| 3.545             | (3.546)            | 111 | 100 | 2.092             | (2.090)            | 400 | 8  |                   | (1.580)            | 402 |    |
|                   | (3.545)            | 210 |     |                   | (1.996)            | 212 |    |                   | (1.580)            | 501 |    |
| 3.161             | 3.161              | 201 | 4   | 1.997             | (1.995)            | 410 | 4  | 1.581             | (1.580)            | 041 | 12 |
|                   | (2.612)            | 121 |     |                   | (1.968)            | 131 |    |                   | (1.581)            | 103 |    |
| 2.620             | (2.612)            | 220 | 90  | 1.969             | (1.968)            | 230 | 8  | 1.564             | 1.565              | 013 | 6  |
|                   | (2.415)            | 002 |     |                   | (1.957)            | 321 |    |                   | (1.553)            | 141 |    |
| 2.417             | (2.414)            | 301 | 50  | 1.959             | (1.958)            | 022 | 14 | 1.554             | (1.553)            | 240 | 8  |

obtained in the same apparatus, in Table 8. Filtered  $\text{CoK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.7889$  Å) was used in both cases. The two diffraction patterns are very similar and differ only in the presence or absence of a few weak diffraction lines. The powder pattern of the low-temperature phase could be explained as due to an orthorhombic structure with  $a = 4.973 \pm .01$ ,  $b = 7.730 \pm .01$ ,  $c = 6.702 \pm .01$  Å, probable space group  $D_{2h}^{17}-Cmcm$ . There are 4 formula weights in the unit cell, and the calculated density at  $25^\circ\text{C}$  is  $4.113 \text{ g/cm}^3$ . The axial ratios are

$$a:b:c = 0.643:1:0.867.$$

The powder pattern of the high-temperature phase could be explained by means of the unit cell given by KOKKOROS and RENTZEPEPIS<sup>2</sup>, but a better fit of the observed peaks was obtained by

$$\begin{aligned} a &= 4.829 \pm .01 \text{ Å} \\ b &= 8.362 \pm .01 \text{ Å} \\ c &= 6.690 \pm .01 \text{ Å}, \\ \text{space group } D_{2h}^{16} &-Pbnm. \end{aligned}$$

The calculated density in this case was  $3.923 \text{ g/cm}^3$  at  $180^\circ\text{C}$ .

The slope of the low/high  $\text{CuSO}_4$  transition line in the  $P$ - $T$  plane is

$$\frac{dP}{dT} = 79 \pm 10 \text{ bars/degree.}$$

The transition pressure at  $500^\circ\text{C}$  is  $29.7 \pm 2$  kilobars. The volume change at the transition, determined by means of x-rays as above, is

$$\begin{aligned} \Delta v &= 12.4 \pm 2 \text{ Å}^3/\text{unit cell.} \\ &= 1.88 \pm .3 \text{ cm}^3/\text{mole.} \end{aligned}$$

The application of the Clapeyron-Clausius relation now yields for the change of entropy of the reaction

$$\Delta s = 3.55 \pm .3 \text{ calories/mole degree.}$$

The subsequent extension of the pressure range to 120 kilobars did not result in the discovery of any further rapidly-reversible transitions. There is inconclusive evidence for a transition at 509°C,  $50 \pm 4$  kilobars, and possibly for one at  $73 \pm 5$  kilobars, 509°C, but the evidence is meagre, and the matter was not explored any further.

In conclusion it may be pointed out that the data for the unit-cell constants of  $\text{CuSO}_4$  given previously<sup>16</sup> are incorrect. Furthermore, while the presence of the transition mentioned above is established beyond reasonable doubt, this is not the case for the small anomaly at 125°C, and the explanation given above must be regarded as tentative. This is especially true since, judging from the transition temperatures at higher pressures, the transition line may easily extrapolate to a much lower temperature than 125°C.

### 8. $\text{ZnSO}_4$

Under ordinary conditions of pressure and temperature  $\text{ZnSO}_4$  crystallizes<sup>2</sup> in the space group  $D_{2h}^{16}-Pbnm$ ,  $a = 4.77$ ,  $b = 8.58$ ,  $c = 6.73$  Å. This is the same space group as that of  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{II}^5$ , high  $\text{FeSO}_4$ <sup>11</sup> and high  $\text{CuSO}_4$ . Judging from the fact that  $\text{FeSO}_4$  as well as  $\text{CoSO}_4$  transforms from crystals having space group  $D_{2h}^{17}$  to those with  $D_{2h}^{16}$  at higher temperatures, and that  $\text{CuSO}_4$  transforms from crystals with  $D_{2h}^{16}$  to those with  $D_{2h}^{17}$  at higher pressures, it is logical to expect  $\text{ZnSO}_4$  to act in a similar way.

A number of runs were carried out in the simple squeezer by means of the quenching technique. The starting material in these and subsequent experiments was Merck reagent grade  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , heated to 300°C for a few hours to drive off the water. The company's analysis of the original material was as follows:

|   |         |
|---|---------|
| Chloride (Cl)                               | 0.0003% |
| Nitrate ( $\text{NO}_3$ )                   | 0.001%  |
| Iron (Fe)                                   | 0.0001% |
| Manganese (Mn)                              | 0.0003% |
| Ammonium ( $\text{NH}_4$ )                  | 0.002%  |
| Arsenic (As)                                | 0.0003% |
| Substances not ppt. by $\text{H}_2\text{S}$ | 0.2%.   |

<sup>16</sup> C. W. F. T. PISTORIUS, Lattice constants and probable space group of anhydrous cupric sulfate (artificial chalcocyanite). *Amer. Mineralogist* **45** (1960) 744-746.

The details of the runs are given in Table 9. All runs were carried out in the following way: The sample was inserted and temperature was raised to the desired value while the pressure remained at a low value. The pressure was only then increased. After the sample had been maintained at the desired pressure and temperature for a given time, pressure was dropped to a very low value and the temperature only then quenched. In this way it was impossible for the  $D_{2h}^{16}$  phase to enter the stability field of the presumed  $D_{2h}^{17}$  phase unless the run had actually taken place there.

Table 9. *Quenching runs carried out with  $\text{ZnSO}_4$* 

| Number of run | Pressure<br>$\pm 1$ kbar | Temperature<br>$\pm 10^\circ\text{C}$ | Duration<br>in minutes | Product                |
|---------------|--------------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|
| 372           | 4.7                      | 791                                   | 50                     | $\text{ZnSO}_4$ I      |
| 374           | 24.5                     | 413                                   | 30                     | $\text{ZnSO}_4$ II     |
| 375           | 18.8                     | 695                                   | 30                     | $\text{ZnSO}_4$ I      |
| 401           | 10.0                     | 400                                   | 50                     | $\text{ZnSO}_4$ I      |
| 484           | 12.7                     | 406                                   | 35                     | $\text{ZnSO}_4$ I      |
| 536           | 11.8                     | 420                                   | 45                     | $\text{ZnSO}_4$ I      |
| 545           | 17.7                     | 598                                   | 35                     | $\text{ZnSO}_4$ I      |
| 562           | 18.6                     | 410                                   | 40                     | $\text{ZnSO}_4$ I + II |
| 563           | 20.3                     | 600                                   | 45                     | $\text{ZnSO}_4$ I      |
| 564           | 20.1                     | 397                                   | 30                     | $\text{ZnSO}_4$ I + II |
| 565           | 22.5                     | 400                                   | 30                     | $\text{ZnSO}_4$ II + I |
| 566           | 24.5                     | 398                                   | 30                     | $\text{ZnSO}_4$ II + I |
| 568           | 17.7                     | 400                                   | 30                     | $\text{ZnSO}_4$ I + II |
| 569           | 24.5                     | 400                                   | 45                     | $\text{ZnSO}_4$ II + I |
| 571           | 24.8                     | 600                                   | 45                     | $\text{ZnSO}_4$ I      |
| 576           | 29.8                     | 600                                   | 30                     | $\text{ZnSO}_4$ I      |
| 578           | 35.5                     | 605                                   | 30                     | $\text{ZnSO}_4$ II     |
| 579           | 32.9                     | 605                                   | 30                     | $\text{ZnSO}_4$ II     |
| 580           | 40.8                     | 603                                   | 30                     | $\text{ZnSO}_4$ II     |
| 585           | 31.6                     | 605                                   | 30                     | $\text{ZnSO}_4$ II + I |
| 588           | 29.0                     | 599                                   | 30                     | $\text{ZnSO}_4$ I + II |
| 589           | 21.1                     | 605                                   | 35                     | $\text{ZnSO}_4$ I      |
| 593           | 23.5                     | 600                                   | 30                     | $\text{ZnSO}_4$ I      |

The expected new quenchable high-pressure polymorph of  $\text{ZnSO}_4$  was obtained in the second run that was carried out (run 374). A series of runs was now undertaken with the purpose of establishing the phase boundary. Unfortunately this transition, in the temperature range investigated, is neither completely quenchable, like the  $\text{CoSO}_4$  low-high transition, nor rapidly reversible, like the  $\text{CuSO}_4$  low-high

transition at higher pressures, but the reaction rate is intermediate between these two cases. Furthermore, the presence of even a very small amount of moisture accelerates the reaction by a large amount, and it was seldom possible to maintain the high-pressure form for a period of more than one hour in air. This had the effect that many runs which did contain the high-pressure phase were erroneously ascribed to the low-pressure form, and their results eventually had to be discarded. It is important to make the necessary x-ray identification as soon as possible after removing the sample.

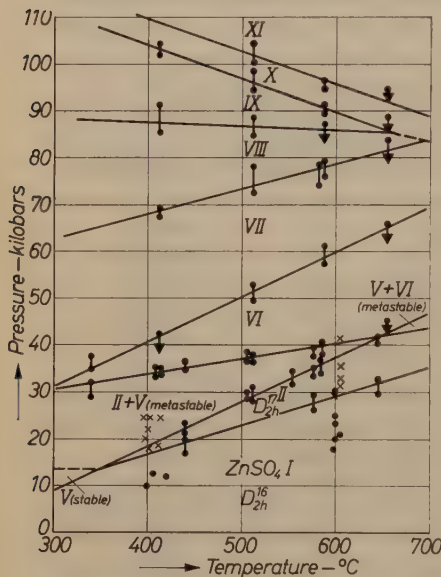


Fig. 10. Phase diagram of  $\text{ZnSO}_4$  in the range 300 to 700°C to 110 kilobars. Crosses indicate runs yielding some  $\text{ZnSO}_4$  II, and dots runs not yielding any  $\text{ZnSO}_4$  II upon quenching. Arrows indicate runs which were not reversed due to short-circuiting

These difficulties notwithstanding, it was possible to obtain a rough estimate of the position and slope of the phase boundary in the  $P$ - $T$  plane. This boundary, together with the experimental points, is shown in the phase diagram of Fig. 10 and Fig. 11.

Since this transition takes place so rapidly, partially successful attempts were made to determine it by means of the resistance-discontinuity method for rapidly reversible transitions. The time interval between successive increases in pressure was two minutes per kilobar, i.e. about four times as long as usual. The sample was first heated to 600°C at very low pressure to drive off all water vapour.

It was indeed possible to detect the transition in this way, but not very accurately. Runs were made at 342°C, 440°C, 503°C, 577°C and 646°C, and the transition was clearly observed only at 440°C, 577°C and 646°C. A typical plot of apparent resistance against pressure at 440°C is shown in Fig. 12. However, these data formed a very useful addition to the earlier quenching data. It must be pointed out that the limits of error given in Fig. 10 for the transition pressures at these three temperatures are rough estimates only.



Two further transitions were observed in the pressure range to 50 kilobars (see Fig. 10). One of these new phases,  $\text{ZnSO}_4$  V, will be discussed in detail later. It appears to be metastable over the  $P$ - $T$  range where it was detected.

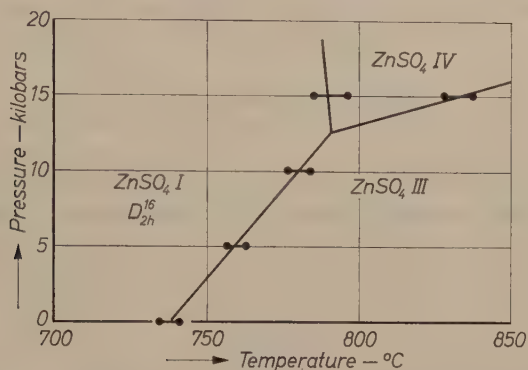


Fig. 11. Phase diagram of  $\text{ZnSO}_4$  in the region 700 to 850  $^{\circ}\text{C}$  to 20 kilobars

The x-ray powder-diffraction pattern of the new quenchable high-pressure form ( $\text{ZnSO}_4$  II) was determined in a Philips high-angle recording diffractometer, using filtered  $\text{CoK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$ ).

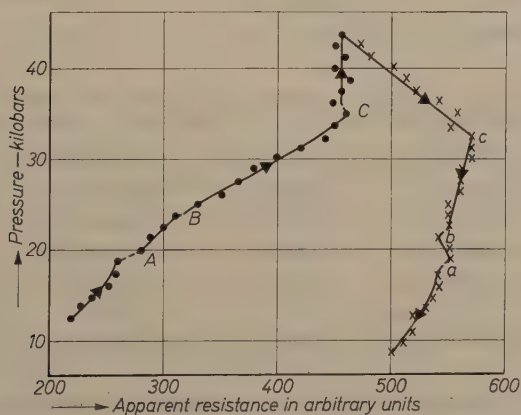


Fig. 12. Curve of apparent resistance of  $\text{ZnSO}_4$  against pressure at 440  $^{\circ}\text{C}$  to 44 kilobars (1 kilobar per 2 minutes).  $Aa = \text{I/II}$  transition;  $Bb = \text{I/V}$  transition (this transition is much more noticeable when pressure is increased at a higher rate);  $Cc = \text{II/VI}$  transition.

The powder data are given in Table 10. All the observed diffraction peaks can be fitted by an orthorhombic unit cell with

$$\begin{aligned}a &= 5.217 \pm .005 \text{ \AA} \\b &= 7.848 \pm .005 \text{ \AA} \\c &= 6.500 \pm .005 \text{ \AA} \\a:b:c &= 0.6646:1:0.8281.\end{aligned}$$

Table 10. Powder data for  $\text{ZnSO}_4$  II

| $d_{\text{obs.}}$  | $d_{\text{calc.}}$ | hkl | I   | $d_{\text{obs.}}$  | $d_{\text{calc.}}$       | hkl | I  | $d_{\text{obs.}}$  | $d_{\text{calc.}}$ | hkl | I |
|--------------------|--------------------|-----|-----|--------------------|--------------------------|-----|----|--------------------|--------------------|-----|---|
| 4.345 $\text{\AA}$ | 4.345 $\text{\AA}$ | 110 | 53  | 1.899 $\text{\AA}$ | (1.897 $\text{\AA}$ 023) |     |    | 1.447 $\text{\AA}$ | 1.448 $\text{\AA}$ | 330 | 4 |
| 3.926              | 3.924              | 020 | 29  |                    | (1.898 132)              | 7   |    |                    | (1.414 331)        |     | 8 |
| 3.611              | 3.612              | 111 | 64  | 1.806              | 1.806                    | 222 | 15 | 1.413              | 1.412              | 242 |   |
| 3.360              | 3.360              | 021 | 35  | 1.680              | 1.680                    | 042 | 6  | 1.379              | 1.379              | 204 | 2 |
| 3.251              | 3.250              | 002 | 3   | 1.642              | 1.643                    | 311 | 2  | 1.366              | 1.364              | 152 | 2 |
|                    | (2.603 112)        |     |     | 1.624              | 1.625                    | 004 | 4  |                    | (1.336 313)        |     | 4 |
| 2.604              | 2.608              | 200 | 100 | 1.590              | 1.589                    | 133 | 3  | 1.335              | 1.335              | 134 |   |
| 2.503              | 2.503              | 022 | 6   | 1.566              | 1.568                    | 240 | 3  | 1.308              | 1.308              | 060 | 2 |
| 2.338              | 2.339              | 130 | 27  |                    | (1.524 241)              |     |    | 1.304              | 1.304              | 400 | 3 |
| 2.061              | 2.060              | 221 | 3   | 1.524              | (1.522 114)              | 4   |    | 1.235              | 1.234              | 025 | 2 |
| 2.034              | 2.034              | 202 | 13  |                    | (1.501 024)              |     |    |                    |                    |     |   |
| 1.962              | 1.962              | 040 | 8   | 1.503              | (1.505 312)              | 9   |    |                    |                    |     |   |
|                    |                    |     |     |                    | (1.503 150)              |     |    |                    |                    |     |   |

The observed systematic absences correspond to the possible space groups  $C_{2v}^{12}$ — $Cmc2_1$ ,  $C_{2v}^{16}$ — $C2cm$  and  $D_{2h}^{17}$ — $Cmcm$ . The powder pattern is very similar to those of  $\text{MnSO}_4$  I,  $\text{CoSO}_4$  I, low  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{NiSO}_4$  I, and apparently the space group is also the same, i.e. most probably  $D_{2h}^{17}$ — $Cmcm$ . The above unit-cell dimensions are compared with those of the other sulphates of this structure in Table 11. The cell dimensions are closest to those of  $\text{CoSO}_4$  I.

Table 11. Lattice constants of the  $D_{2h}^{17}$  sulphate phases

| Sulphate            | $a$ in $\text{\AA}$ | $b$ in $\text{\AA}$ | $c$ in $\text{\AA}$ | Reference  |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------|
| $\text{MnSO}_4$ I   | 5.248               | 8.048               | 6.842               | 4          |
| low $\text{FeSO}_4$ | 5.261               | 8.013               | 6.454               | 3          |
| $\text{CoSO}_4$ I   | 5.191               | 7.864               | 6.516               | 5          |
| $\text{NiSO}_4$ I   | 5.155               | 7.842               | 6.338               | 1          |
| low $\text{CuSO}_4$ | 4.973               | 7.730               | 6.702               | This paper |
| $\text{ZnSO}_4$ II  | 5.217               | 7.848               | 6.500               | This paper |

There are 4 formula weights in the unit cell, and the calculated density of  $\text{ZnSO}_4$  II at  $20^\circ\text{C}$  is  $4.029 \text{ g/cm}^3$ . According to the unit-cell dimensions of  $\text{ZnSO}_4$  I given by KOKKOROS and RENTZEPERIS<sup>2</sup>, the density of  $\text{ZnSO}_4$  I is  $3.893 \text{ g/cm}^3$  at room temperature. This implies an increase in volume of  $3.38\%$  when going from  $\text{ZnSO}_4$  II to  $\text{ZnSO}_4$  I.

The phase boundary between the modifications I and II has a slope

$$\frac{dP}{dT} = 70 \pm \frac{15}{35} \text{ bars/}^\circ\text{C},$$

and passes through the point  $22.8 \pm 2.5$  kilobars at  $500^\circ\text{C}$ .

The entropy of the transition can now be calculated by means of the Clapeyron-Clausius law. It is found that

$$\Delta S_{\text{II,I}} = 2.3 \pm \frac{.5}{1.2} \text{ calories/mole degree.}$$

$\text{ZnSO}_4$  I has the higher entropy. The fact that this entropy change is exactly equal to the corresponding entropy change for  $\text{CoSO}_4$  may not be significant.

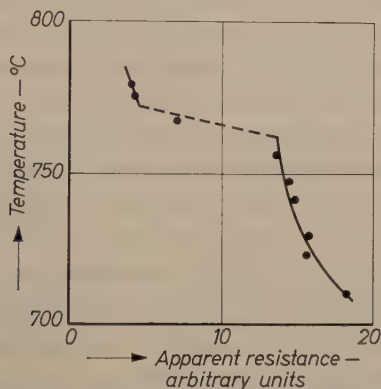


Fig. 13. Curve of apparent resistance of  $\text{ZnSO}_4$  against temperature at 5 kilobars

$\text{ZnSO}_4$  heated at atmospheric pressure undergoes a polymorphic transition at  $735\text{--}740^\circ\text{C}$ <sup>17-18</sup>. This transition can most clearly be detected by a large discontinuous drop in the resistance at the transition point<sup>19</sup>, which makes it very suitable for investigation by means of the resistance-discontinuity method at constant pressure in the squeezer.  $\text{ZnSO}_4$  does start to decompose in this temperature region,

<sup>17</sup> K. FRIEDRICH and A. BLICKLE, Thermal data of roasting processes. *Met.* **7** (1910) 328—335.

<sup>18</sup> S. D. SARGORODSKII, Thermal decomposition of sulphates of metals of the second group of the periodic system. III. Thermal study of sulphates of zinc and cadmium. *Ukrain. Khim. Zhurnal* **15** (1949) 332—339.

<sup>19</sup> R. JAGITSCH, Investigations of spontaneous diffusion and chemical transformation in solid substances by use of emanation as an indicator. *Chalmers tekn. Högskolas Handl.* **11** (1942) 1—47.

but decomposition is slow in comparison with the rate of the transition, and it was furthermore expected that high pressure would tend to suppress the decomposition to the basic sulphate.

A typical curve of apparent resistance against temperature at 5 kilobars is shown in Fig. 13. The transition is unmistakable. Runs were made at pressures of 5, 10 and 15 kilobars. The phase boundary is shown in Fig. 10. The transition temperatures at atmospheric pressure, 5 and 10 kilobars lie in a straight line in the  $P$ - $T$  plane, but the transition temperature at 15 kilobars is located at a much higher temperature than expected. This may be due to the onset of decomposition, but is more likely due to the presence of yet another polymorph, designated as  $\text{ZnSO}_4$  IV in Fig. 11. This supposition receives support from the fact that the curve of resistance against temperature at 15.0 kilobars has a small discontinuity at 785–796°C, which may very likely be due to the  $\text{ZnSO}_4$  I/IV transition. Unfortunately  $\text{ZnSO}_4$  corrodes the pistons seriously at temperatures above 800°C, and neither transition line could be followed any further. Consequently, the position of the triple point  $\text{ZnSO}_4$  I/III/IV and the slopes of the I/IV and IV/III boundaries are not accurately known.

Attempts were made to determine the powder pattern of this high-temperature form ( $\text{ZnSO}_4$  III) in the oven for high-temperature x-ray diffractometry<sup>13</sup>. However, the maximum rate of heating was too low to prevent decomposition, and the pattern obtained persisted on cooling. The powder diffraction pattern of this basic zinc sulphate at 750°C (filtered  $\text{CoK}\alpha$  radiation in a Philips high-angle recording diffractometer) is given in Table 12.

Table 12. Powder pattern of basic zinc sulphate at 750°C

| $d_{\text{obs.}}$ | I  | $d_{\text{obs.}}$ | I  | $d_{\text{obs.}}$ | I  | $d_{\text{obs.}}$ | I   | $d_{\text{obs.}}$ | I  | $d_{\text{obs.}}$ | I  |
|-------------------|----|-------------------|----|-------------------|----|-------------------|-----|-------------------|----|-------------------|----|
| 4.73 Å            | 25 | 3.597 Å           | 25 | 3.059 Å           | 35 | 2.542 Å           | 100 | 2.143 Å           | 35 | 1.797 Å           | 10 |
| 4.216             | 15 | 3.502             | 60 | 3.020             | 75 | 2.502             | 85  | 1.940             | 25 | 1.765             | 25 |
| 3.946             | 65 | 3.401             | 60 | 2.841             | 20 | 2.337             | 75  | 1.857             | 20 | 1.729             | 15 |
| 3.697             | 65 | 3.271             | 40 | 2.622             | 35 | 2.289             | 15  | 1.845             | 25 | 1.719             | 25 |
|                   |    |                   |    |                   |    |                   |     |                   |    | 1.486             | 20 |
|                   |    |                   |    |                   |    |                   |     |                   |    | 1.449             | 20 |

In the course of these experiments the powder pattern of  $\text{ZnSO}_4$  I was obtained at atmospheric pressure and various temperatures between room temperature and 660°C. The unit-cell constants of  $\text{ZnSO}_4$  I at 25°C, 205°C, 320°C, 468°C, 545°C and 659°C are given in Table 13. The cell dimensions are given to four decimal places, since although the absolute accuracy is much less, the values at different temperatures are comparable to .001 Å or better. The average cubic coefficient of expansion in the range 0–660°C is  $6.44 \times 10^{-5}/\text{degree}$ .



The unit-cell dimensions (in Å) in this temperature range can be expressed as

$$a = 4.765 + 5.97 \times 10^{-5} t$$

$$b = 8.582 + 7.3 \times 10^{-5} t - 4 \times 10^{-8} t^2$$

$$c = 6.721 + 2.95 \times 10^{-4} t,$$

where  $t$  is the temperature in degrees centigrade.

It is obvious that thermal expansion takes place mainly in the direction of the  $c$  axis. The expansions along the  $a$  and  $c$  axes are linear, but the expansion along the  $b$  axis shows appreciable curvature. The thermal behaviour of the  $b$  lattice dimension is shown in Fig. 14.

The present room-temperature values for the unit-cell constants of  $\text{ZnSO}_4$  I can be compared to those given by KOKKOROS and RENTZEPERIS<sup>2</sup> viz.  $a = 4.77$ ,  $b = 8.58$ ,  $c = 6.73$  Å. The agreement between the two sets of values is excellent.

Table 13. *Thermal expansion of  $\text{ZnSO}_4$  I*

| Temperature<br>$\pm 10^\circ\text{C}$ | $a$ in Å | $b$ in Å | $c$ in Å | Unit-cell<br>volume in Å <sup>3</sup> |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|---------------------------------------|
| 25                                    | 4.7671   | 8.5840   | 6.7284   | 275.3                                 |
| 205                                   | 4.7780   | 8.5950   | 6.7811   | 278.5                                 |
| 320                                   | 4.7830   | 8.6016   | 6.8164   | 280.4                                 |
| 468                                   | 4.7930   | 8.6082   | 6.8629   | 283.1                                 |
| 545                                   | 4.7960   | 8.6094   | 6.8825   | 284.2                                 |
| 659                                   | 4.8047   | 8.6126   | 6.9166   | 286.2                                 |

Finally measurements were made to pressures of 110 kilobars by means of the resistance-discontinuity method at constant temperature. Runs were carried out at  $409^\circ\text{C}$ ,  $412^\circ\text{C}$ ,  $506^\circ\text{C}$ ,  $512^\circ\text{C}$ ,  $555^\circ\text{C}$ ,  $582^\circ\text{C}$ ,  $584^\circ\text{C}$ ,  $586^\circ\text{C}$ ,  $588^\circ\text{C}$  and  $655^\circ\text{C}$ . For some reason or other, however, short-circuiting proved to be more of a problem than usual, and only the runs at  $412^\circ\text{C}$ ,  $512^\circ\text{C}$ ,  $588^\circ\text{C}$  and  $655^\circ\text{C}$  could be carried to maximum pressure. The run at  $655^\circ\text{C}$  developed a short-circuit when pressure was decreased on the return stroke.

However, since short-circuiting usually did not set in until 50 to 70 kilobars, and since these measurements started near 20 kilobars, the II/VI and I/V transition lines could be determined with unusual reliability—no less than eight points on each line having been found. The I/V transition was much clearer in these runs where pressure was

being increased at the rate of 1 kilobar every  $\frac{1}{2}$  minute, instead of 1 kilobar every 2 minutes as before. This fact supports the previously mentioned supposition that  $\text{ZnSO}_4$  V is metastable in the  $P$ - $T$  range of present interest. Very likely  $\text{ZnSO}_4$  V is structurally closely related to  $\text{ZnSO}_4$  I, and the transition line to  $\text{ZnSO}_4$  V is, in fact, due to the appreciable amount of unchanged  $\text{ZnSO}_4$  I, which has not had time to transform to  $\text{ZnSO}_4$  II. In that case  $\text{ZnSO}_4$  V is unstable relative to  $\text{ZnSO}_4$  II, which is the stable phase between the I/II and II/VI

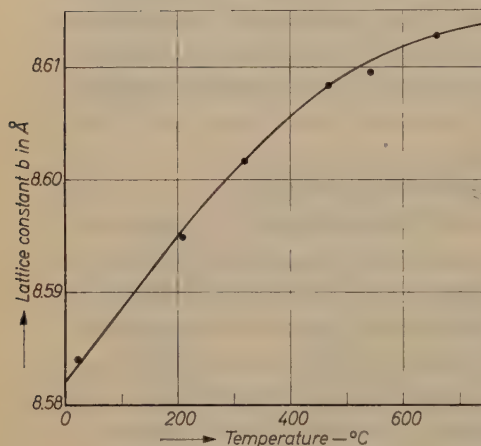


Fig. 14

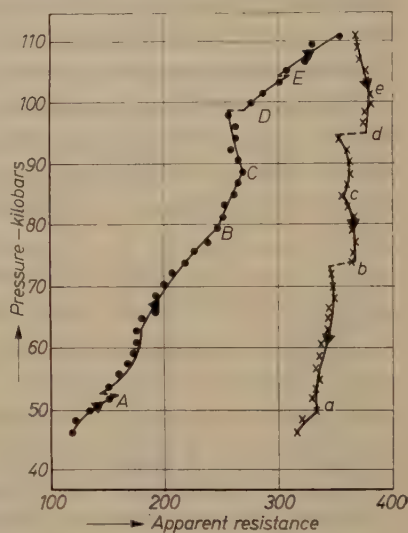


Fig. 15

Fig. 14. The thermal behaviour of the  $b$  lattice dimension of  $\text{ZnSO}_4$  I

Fig. 15. Apparent resistance of  $\text{ZnSO}_4$  at  $512^\circ\text{C}$  to 110 kilobars.  $aA$  = VI/VII transition;  $bB$  = VII/VIII transition;  $cC$  = VIII/IX transition;  $dD$  = IX/X transition;  $eE$  = X/XI transition

boundaries.  $\text{ZnSO}_4$  V might possibly be stable in a small region at low temperatures where the I/II and I/V transition lines cross (see Fig. 10). However, since the exact position and slope of the I/II transition line is not at all well established, any speculations in this respect will have to be based on more data than are at present available. The fact remains that the I/V transition line does have a real physical meaning in the same sense that the  $\alpha$ - $\beta$  cristobalite transition has a real physical meaning although it takes place in a pressure-temperature region where neither phase is stable.

Table 14. *Polymorphic transition lines in ZnSO<sub>4</sub> in the range 300–850°C to 110 kbar*

| Transition | Slope $\frac{dP}{dT}$  | Transition pressure<br>at 500°C                 |
|------------|--|---|
| I/II       | $70 \begin{smallmatrix} +15 \\ -35 \end{smallmatrix}$ bars/°C  | $22.8 \pm 2.5$ kbar                             |
| I/III      | $240 \begin{smallmatrix} +50 \\ -40 \end{smallmatrix}$ bars/°C | $10.0$ kbar at $780^\circ \pm 8^\circ \text{C}$ |
| I/IV       | Nearly vertical  | $15.0$ kbar at $790 \pm 8^\circ \text{C}$       |
| I/V        | $90 \begin{smallmatrix} +15 \\ -10 \end{smallmatrix}$ bars/°C  | $28.0 \pm 1.5$ kbar                             |
| II/VI      | $32 \pm 12$ bars/°C  | $37.0 \pm 2$ kbar                               |
| III/IV     | $60$ bars/°C approx.   | $16.0 \pm 2$ kbar at $850^\circ \text{C}$       |
| VI/VII     | $95 \pm 20$ bars/°C  | $50.1 \pm 3$ kbar                               |
| VII/VIII   | $57 \begin{smallmatrix} +10 \\ -17 \end{smallmatrix}$ bars/°C  | $73.2 \pm 3.5$ kbar                             |
| VIII/IX    | $-8 \pm 20$ bars/°C  | $86.7 \pm 4$ kbar                               |
| IX/X       | $-62 \pm 20$ bars/°C   | $96.8 \pm 5$ kbar                               |
| X/XI       | $-70 \begin{smallmatrix} +20 \\ -30 \end{smallmatrix}$ bars/°C | $102.6 \pm 6$ kbar                              |

Five more transitions were discovered at pressures above 45 kilobars. The geometric details of all the transition lines investigated are given in Table 14. The complete phase diagram in the range 300 to 700°C to 110 kilobars is shown in Fig.10. The curve of apparent resistance against pressure at 588°C to 100 kilobars is shown in Fig.15.

The triple point VIII/IX/X is located at  $85.3 \pm 4$  kilobars,  $660 \pm 30^\circ \text{C}$ . The triple point VII/VIII/X may be estimated to be close to 84 kilobars,  $690^\circ \text{C}$ , the exact position depending on the slope of the VIII/IX transition line. The triple point II/VI/VII is located at  $30.4 \pm 3$  kilobars,  $295 \pm 40^\circ \text{C}$ . If the above interpretation of the stability of ZnSO<sub>4</sub> V is correct, one would expect the triple point I/II/V to be located near 13 kilobars,  $345^\circ \text{C}$ . The intersection of the I/V and II/VI transition lines is not a triple point in the thermodynamic sense.

### 9. Conclusion

It is tempting to draw some conclusions concerning possible correspondences between transitions in similar compounds, especially when there are similarities. One of the most striking is the VII/VIII, VIII/IX, IX/X and X/XI group of transition lines in ZnSO<sub>4</sub>, as

compared to the V/VI, VI/VII, VII/VIII and VIII/IX group in  $\text{NiSO}_4$ , especially if one adds the  $\text{CoSO}_4$  VI/VII and the  $\text{MnSO}_4$  III/IV lines (corresponding to the  $\text{NiSO}_4$  V/VI line). However, there are few such similarities in the polymorphic behaviour of these sulphates at pressures below 50 kilobars.

The transition from the low-temperature high-pressure phase  $D_{2h}^{17}$  to the high-temperature phase  $D_{2h}^{16}$  was encountered in all the sulphates except  $\text{NiSO}_4$  and  $\text{MnSO}_4$ . Since one would, judging from the sequence of transition temperatures, expect  $\text{MnSO}_4$  to transform to the  $D_{2h}^{16}$  phase at a temperature above the melting point, its non-occurrence in this case is not surprising. In  $\text{NiSO}_4$ , however, the expected transition temperature would be below  $400^\circ\text{C}$ , and it is very surprising that no transition was encountered up to  $750^\circ\text{C}$ .

The large number of polymorphic transitions found in  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  and  $\text{ZnSO}_4$  need not cause surprise. In the first place this study does not distinguish between first-order and second-order transitions, both being picked up. In the second place most previous studies on substances of this complexity have been made over a much smaller range of temperature and pressure. Where studies have been made to very high pressures, the temperature was usually restricted to room temperature, and in the case of high-melting substance such as these sulphates it is very likely that almost all the transitions found here will be undetectable at room temperature due to extreme sluggishness.

### Acknowledgements

The author would like to thank Mr. L. J. ADMIRAAL for his valuable assistance with the measurements. Thanks are also due to Mr. E. TAPPERE and his staff for able maintenance of the equipment.



## The crystal and molecular structure of 1:2-cyclopentenophenanthrene

By R. F. ENTWISTLE\* and J. IBALL

Chemistry Department, Queen's College, Dundee, Scotland

With 8 figures

(Received August 2, 1961)

### Auszug

Die Struktur von 1:2-Cyclopentenophenanthren wurde mit Fourier-Methoden bestimmt. Die Atomkoordinaten wurden mit der Methode kleinster Quadrate verfeinert.  $R = \Sigma ||F_o| - F_c| / \Sigma |F_o| = 0,102$  für 423 Reflexe. Die Genauigkeit der Koordinatenwerte ist etwa 0,009 Å für  $x$  und  $z$  sowie 0,015 Å für  $y$ . Die Raumgruppe ist  $P2_1/a$ . Die Zelle mit  $a = 18,35$  Å,  $b = 5,869$  Å,  $c = 11,61$  Å,  $\beta = 111,6^\circ$  enthält 4 Moleküle. Die Atomabstände weichen erheblich von den von BASAK und BASAK<sup>6</sup> gegebenen Werten ab. Der aromatische Molekülteil ist nicht ganz planar (im Gegensatz zu anderen voll-aromatischen Verbindungen); auch der 5-Ring ist nicht planar.

### Abstract

The structure of 1:2-cyclopentenophenanthrene has been determined by Fourier methods and the atomic coordinates refined by least squares. The agreement between observed and calculated structure factors is given by  $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.102$  for 423 reflections. The standard deviations of the coordinates are approximately 0.009 Å for the  $x$  and  $z$  coordinates and 0.015 Å for  $y$ . ( $a = 18.35$ ,  $b = 5.869$ ,  $c = 11.61$  Å,  $\beta = 111.6^\circ$ ; 4 molecules per unit cell; space group  $P2_1/a$ .) The bond lengths differ considerably from those given by BASAK and BASAK<sup>6</sup>. The aromatic part of the molecule is not quite as planar as other fully aromatic compounds and the five-membered ring is not planar.

### Introduction

Crystals of 1:2-cyclopentenophenanthrene (Fig. 1) were first studied by BERNAL and CROWFOOT<sup>1</sup> in 1935 in an investigation of the unit

\* Now at: Physics Department, University of Otago, Dunedin, New Zealand.

<sup>1</sup> J. D. BERNAL and D. CROWFOOT, The structure of some hydrocarbons related to the sterols. Journ. Chem. Soc. **1935**, 93—100.

cells of a series of compounds containing the ring system of the sterols. It was on the basis of their results that ROSENHEIM and KING<sup>2</sup> were able to establish the correct chemical structure for the sterols. A more detailed x-ray study of the crystal structure was made by IBALL<sup>3</sup>, also in 1935, who pointed out that the x-ray intensities were remarkably similar to those observed with crystals of chrysene<sup>4</sup>. From a

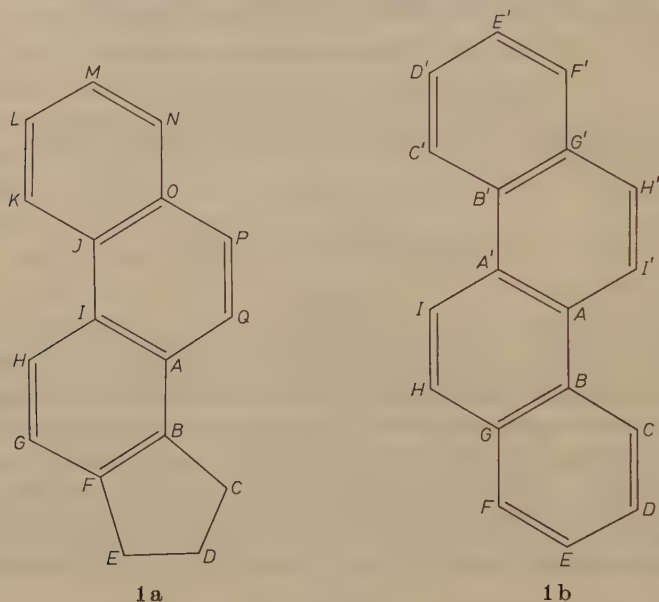


Fig.1. (a) The molecules of 1:2-cyclopentenophenanthrene ( $C_{17}H_{14}$ ) and (b) of chrysene ( $C_{18}H_{12}$ )

comparison of the intensities in the two compounds a structure for 1:2-cyclopentenophenanthrene was proposed. This structure has now been confirmed with the aid of the Fourier synthesis techniques and the preliminary results giving the Fourier diagrams of chrysene and 1:2-cyclopentenophenanthrene were presented at the Third International Conference of the Union of Crystallography in Paris in 1954<sup>5</sup>.

<sup>2</sup> O. ROSENHEIM and H. KING, The ring system of sterols and bile acids. *Nature* [London] **130** (1932) 315.

<sup>3</sup> J. IBALL, The crystal structure of condensed ring compounds I: 1:2-cyclopentenophenanthrene. *Z. Kristallogr.* **92** (1935) 293–300.

<sup>4</sup> J. IBALL, An X-ray analysis of the structure of chrysene. *Proc. Roy. Soc. [London] A* **146** (1934) 140–153.

<sup>5</sup> R. F. ENTWISTLE, W. G. FERRIER and J. IBALL, Some similarities in the diffraction patterns of organic compounds. *Acta Crystallogr.* **7** (1954) 649.

Further work, including refinement with the least-squares technique on electronic digital computers has given accurate atomic coordinates for the carbon atoms. In the meantime an independent investigation by BASAK and BASAK<sup>6</sup> has given essentially the same results although this latter study was restricted to Fourier syntheses in two zones and no refinement of the coordinates was carried out. The molecular bond lengths given by BASAK and BASAK are in many instances quite different from those given below but this is not surprising as their reliability factor  $R$  for the two zones studied was 0.28 whereas the value for the present investigation, for 423 reflections, is 0.108.

### Crystal data

In the paper by IBALL<sup>3</sup> a unit cell was chosen which made the similarity to chrysene very obvious. Chrysene has a body-centred lattice in space group  $I2/c$  and 1:2-cyclopentenophenanthrene has a primitive cell of a different shape but approximately the same size as that of chrysene. Therefore axes were selected which gave a face-centred cell of the same shape but twice the size of the chrysene cell. The details were as follows,

|                      | $a(\text{\AA})$ | $b(\text{\AA})$ | $c(\text{\AA})$ | $\beta$       | space group |
|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-------------|
| chrysene             | 8.386           | 6.196           | 25.203          | $116.2^\circ$ | $I2/c$      |
| 1:2-c.p.phenanthrene | 18.35           | 5.869           | 23.700          | $114.3^\circ$ | $B2_1/c$ .  |

An accurate structure of chrysene based on full three-dimensional data has been given by BURNS and IBALL<sup>7</sup>.

However, for purposes of refinement by least-squares it is more convenient to use the primitive cell and the one selected has the following dimensions,  $a = 18.35 \pm 0.05$ ,  $b = 5.869 \pm 0.003$ ,  $c = 11.610 \pm 0.005$  Å,  $\beta = 111.6^\circ$ ;  $d(\text{obs.}) = 1.248$  g/cm<sup>3</sup>;  $d(\text{calc.}) = 1.246$  g/cm<sup>3</sup>; 4 molecules per unit cell; space group  $P2_1/a$ .

### Experimental

The crystals were short prisms slightly elongated parallel to the  $b$  axis. Zero-layer Weissenberg photographs with multiple film packs were taken about the  $a$ ,  $b$ ,  $c$  unit cell axes and about the two diagonals

<sup>6</sup> B. S. BASAK and M. G. BASAK, Crystal structure of 1:2-cyclopentenophenanthrene. Indian Journ. Physics **42** (1959) 107–110.

<sup>7</sup> D. M. BURNS and J. IBALL, Refinement of the structure of chrysene. Proc. Roy. Soc. [London] A **257** (1960) 491–514.

of the *ac* face of the unit cell.  $\text{CuK}\alpha$  radiation was used throughout and because the crystals were small and uniform in dimensions no correction for absorption was made.

### Structure determination

The remarkable similarity between the  $0kl$  and  $h0l$  reciprocal lattice planes of this compound and that of chrysene is evident from Fig. 2*a* and 2*b* and it was not difficult to determine the orientation of the molecule in the (100) plane and to calculate the tilt of the molecular plane to this crystal plane. In addition it was clear that the mass centre of the molecule should be close to  $(\frac{1}{8}, 0, 0)$  or  $(\frac{3}{8}, 0, 0)$ . The signs of the 50 largest structure factors in the  $h0l$  zone were obtained directly

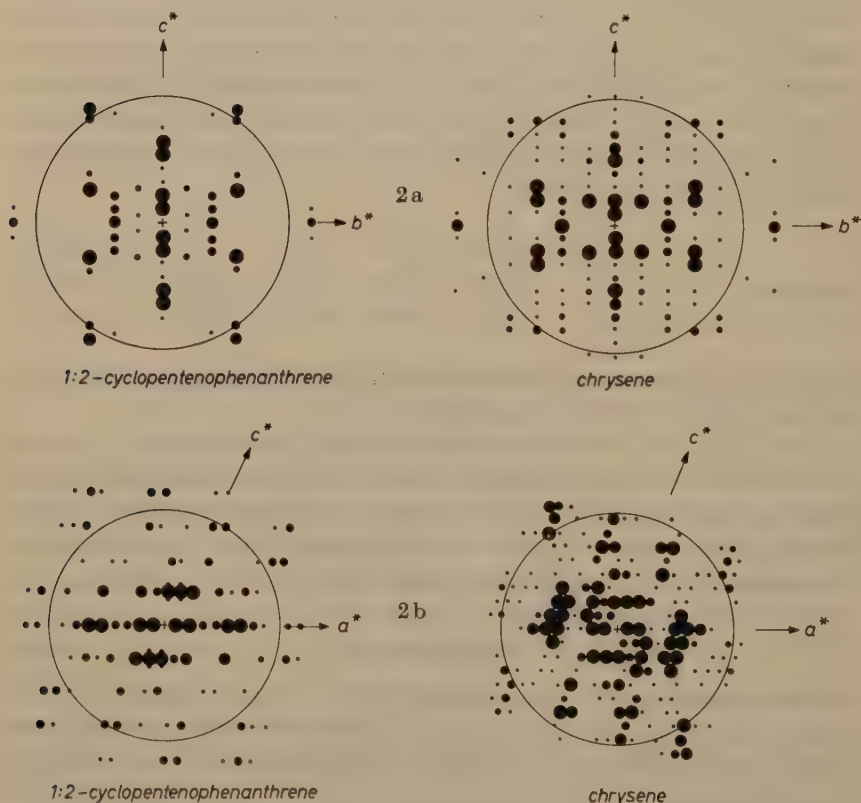


Fig. 2. Weighted reciprocal lattices for 1:2-cyclopentenophenanthrene and chrysene (a)  $0kl$ , (b)  $h0l$ . (The reciprocal axes refer to the face-centred cell of 1:2-cyclopentenophenanthrene)



from the calculated Fourier transform (49 were subsequently found to have been correct). For this purpose it was assumed that the molecule was centro-symmetrical (those structure factors whose signs were dependent on the imaginary part of the transform were excluded) and consequently the resulting Fourier synthesis with the 50 terms gave a clear picture of the molecule but it was not possible to decide which of the end rings was the pentene ring. In fact, owing to some accidental asymmetry in the Fourier map the pentene ring was wrongly chosen



Fig. 3

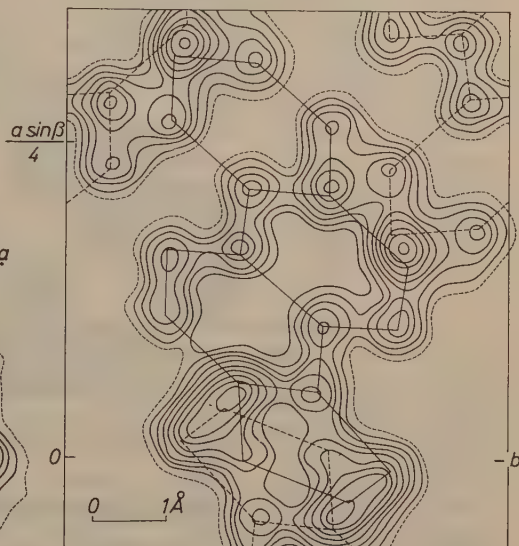


Fig. 4

Fig. 3. The final  $h0l$  Fourier projection (the  $1e$  contour is dotted)

Fig. 4. The final  $hk0$  Fourier projection

and the structure failed to refine until this mistake was corrected. When this correction was made and the coordinates derived from this first Fourier map were used to calculate structure factors the value of  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  was 0.33. Refinement by subsequent  $F_o$  and  $(F_o - F_c)$  Fourier syntheses reduced the value of  $R$  to 0.122.

Approximate  $y$  coordinates of all the carbon atoms were assigned by using the coordinates given by IBALL<sup>4</sup> for chrysene and assuming a conventional configuration for the pentene ring. A value of 0.23 for the index  $R$  was obtained in this way for the  $0kl$  reflections. Further

Fourier syntheses with  $hk0$  reflections gave improved coordinates. The final values of  $R$  obtained as a result of Fourier methods of refinement and including hydrogen atoms coordinates calculated on the basis of a C—H bond of 1.08 Å were as follows,

$$R(h0l) = 0.122, \quad R(0kl) = 0.204, \quad R(hk0) = 0.184.$$

The three final Fourier maps are shown in Fig. 3, 4 and 5.



Fig. 5. The final  $h0\bar{h}$  Fourier projection

### Least-squares refinement

For the refinement by the least-squares technique the reflections  $0kl$ ,  $h0l$ ,  $hk0$ , and  $hk\bar{h}$  were combined (a total of 423 reflections). Four cycles were computed on the Ferranti "Mercury" digital computer at Manchester University. The Programme was written by Dr. J. S. ROLLETT<sup>8</sup> and this refines the positional coordinates  $x$ ,  $y$ ,  $z$  and six anisotropic temperature coordinates,  $b_{11}$ ,  $b_{22}$ , etc. which are used in a correction factor as follows,

$$2 - (h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + kb_{12} + hl_{13} + hk b_{13}).$$

In addition, a scale factor is refined.

With the carbon coordinates obtained from the Fourier projection method hydrogen coordinates were re-calculated assuming (i) a C—H

<sup>8</sup> J. S. ROLLETT, Computing methods and the phase problem in x-ray crystal analysis, p. edited by R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON and J. C. SPEAKMAN, Pergamon Press, London (1961) 107–124.

Table 1. Carbon atom coordinates ( $\text{\AA}$ ) and standard deviations ( $\sigma$ )

| Atom     | $x$    | $\sigma(x)$ | $y$    | $\sigma(y)$ | $z$    | $\sigma(z)$ |
|----------|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|
| <i>A</i> | -7.242 | 0.008       | 0.449  | 0.012       | -0.059 | 0.008       |
| <i>B</i> | -8.214 | 0.008       | 0.388  | 0.011       | -1.509 | 0.009       |
| <i>C</i> | -9.433 | 0.008       | 1.352  | 0.015       | -2.263 | 0.009       |
| <i>D</i> | -9.866 | 0.008       | 0.910  | 0.014       | -3.853 | 0.009       |
| <i>E</i> | -9.269 | 0.007       | -0.535 | 0.014       | -3.876 | 0.008       |
| <i>F</i> | -8.098 | 0.008       | -0.593 | 0.013       | -2.404 | 0.008       |
| <i>G</i> | -7.079 | 0.008       | -1.666 | 0.013       | -1.917 | 0.008       |
| <i>H</i> | -6.126 | 0.008       | -1.603 | 0.014       | -0.474 | 0.008       |
| <i>I</i> | -6.171 | 0.008       | -0.592 | 0.011       | 0.486  | 0.008       |
| <i>J</i> | -5.208 | 0.008       | -0.530 | 0.011       | 1.958  | 0.009       |
| <i>K</i> | -4.183 | 0.008       | -1.575 | 0.018       | 2.564  | 0.008       |
| <i>L</i> | -3.248 | 0.009       | -1.488 | 0.014       | 3.988  | 0.009       |
| <i>M</i> | -3.346 | 0.009       | -0.444 | 0.014       | 4.839  | 0.009       |
| <i>N</i> | -4.346 | 0.009       | 0.594  | 0.015       | 4.297  | 0.009       |
| <i>O</i> | -5.296 | 0.008       | 0.574  | 0.013       | 2.857  | 0.008       |
| <i>P</i> | -6.365 | 0.008       | 1.614  | 0.013       | 2.289  | 0.008       |
| <i>Q</i> | -7.303 | 0.008       | 1.491  | 0.015       | 0.914  | 0.008       |

Table 2. Temperature parameters for carbon atoms ( $\text{\AA}^2$ )

| Atoms    | $b_{11}$ | $b_{22}$ | $b_{33}$ | $b_{23}$ | $b_{31}$ | $b_{12}$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| <i>A</i> | .0043    | .0513    | .0115    | .0041    | .0065    | .0087    |
| <i>B</i> | .0038    | .0333    | .0145    | -.0023   | .0074    | .0092    |
| <i>C</i> | .0044    | .0655    | .0138    | -.0051   | .0055    | .0121    |
| <i>D</i> | .0044    | .0681    | .0119    | .0200    | .0050    | .0074    |
| <i>E</i> | .0043    | .0873    | .0105    | .0089    | .0038    | -.0069   |
| <i>F</i> | .0042    | .0503    | .0118    | -.0003   | .0070    | -.0055   |
| <i>G</i> | .0045    | .0494    | .0137    | .0145    | .0084    | -.0003   |
| <i>H</i> | .0040    | .0583    | .0138    | -.0011   | .0066    | .0024    |
| <i>I</i> | .0038    | .0365    | .0106    | .0087    | .0062    | .0078    |
| <i>J</i> | .0036    | .0312    | .0119    | .0051    | .0050    | .0007    |
| <i>K</i> | .0038    | .0812    | .0144    | .0194    | .0057    | -.0028   |
| <i>L</i> | .0049    | .0426    | .0165    | -.0083   | .0075    | -.0003   |
| <i>M</i> | .0050    | .0665    | .0148    | -.0126   | .0070    | -.0084   |
| <i>N</i> | .0057    | .0593    | .0117    | -.0052   | .0061    | -.0039   |
| <i>O</i> | .0039    | .0450    | .0120    | .0013    | .0057    | -.0059   |
| <i>P</i> | .0053    | .0496    | .0134    | -.0160   | .0083    | .0133    |
| <i>Q</i> | .0041    | .0559    | .0149    | -.0263   | .0058    | -.0066   |

[The maximum and mean standard deviations of the temperature parameters were respectively as follows,  $\sigma(b_{11}) = 0.00032, 0.00027$ ;  $\sigma(b_{22}) = 0.00643, 0.00463$ ;  $\sigma(b_{33}) = 0.00091, 0.00079$ ;  $\sigma(b_{23}) = 0.00825, 0.00622$ ;  $\sigma(b_{13}) = 0.00093, 0.00083$ ;  $\sigma(b_{12}) = 0.00508, 0.00378$ .]

Table 3. *Calculated hydrogen atom coordinates* (Å)

| Atom                                | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|-------------------------------------|----------|----------|----------|
| <i>C</i> (H 1)                      | — 8.99   | 2.327    | — 2.090  |
| <i>C</i> (H 2)                      | — 10.164 | 1.323    | — 1.856  |
| <i>D</i> (H 1)                      | — 10.960 | 0.982    | — 4.292  |
| <i>D</i> (H 2)                      | — 9.481  | 1.593    | — 4.391  |
| <i>E</i> (H <sub>1</sub> ) <i>E</i> | — 10.047 | — 1.267  | — 4.031  |
| <i>E</i> (H <sub>2</sub> ) <i>F</i> | — 8.887  | — 0.687  | — 4.686  |
| <i>G</i> (H)                        | — 7.046  | — 2.419  | — 2.593  |
| <i>H</i> (H)                        | — 5.393  | — 2.306  | — 0.109  |
| <i>K</i> (H)                        | — 4.165  | — 2.333  | 1.898    |
| <i>L</i> (H)                        | — 2.521  | — 2.269  | 4.436    |
| <i>M</i> (H)                        | — 2.642  | — 0.375  | 5.821    |
| <i>N</i> (H)                        | — 4.395  | 1.318    | 4.937    |
| <i>P</i> (H)                        | — 6.428  | 2.438    | 2.887    |
| <i>Q</i> (H)                        | — 8.035  | 2.195    | 0.518    |

(The assumed temperature parameters for all the hydrogen atoms in the last two cycles of refinement were,  $b_{11} = 0.0064$ ,  $b_{22} = 0.0783$ ,  $b_{33} = 0.0190$ ,  $b_{23} = -0.0001$ ,  $b_{13} = 0.0061$ ,  $b_{12} = 0.0013$ .)

Table 4. *Observed and calculated structure factors*

| 0kl    |       |       |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|
| 0 k 1  | $F_o$ | $F_c$ | 0 k 1  | $F_o$ | $F_c$ | 0 k 1  | $F_o$ | $F_c$ | 0 k 1   | $F_o$ | $F_c$ |
| 0 0 1  | 32.8  | 37.3  | 0 2 0  | 25.2  | -25.6 | 0 4 3  | 2.7   | -3.9  | 0 1 2   | 15.0  | -15.4 |
| 0 0 2  | 29.6  | -31.4 | 0 2 1  | 7.7   | -9.1  | 0 4 7  | 2.2   | -2.4  | 0 1 3   | 4.1   | -4.1  |
| 0 0 3  | 4.6   | 4.5   | 0 2 2  | 12.2  | 12.5  | 0 4 8  | 2.9   | -2.7  | 0 1 4   | 3.5   | -3.9  |
| 0 0 4  | 7.3   | -7.4  | 0 2 3  | 4.6   | 4.4   | 0 4 10 | 1.3   | 1.9   | 0 1 5   | 7.6   | -8.9  |
| 0 0 5  | 35.0  | 31.0  | 0 2 4  | 1.0   | 0.1   | 0 6 0  | 10.9  | -11.8 | 0 1 6   | 2.7   | -3.6  |
| 0 0 6  | 16.7  | 16.3  | 0 2 5  | 2.8   | -2.7  | 0 6 1  | 4.0   | -3.9  | 0 1 8   | 1.3   | -0.8  |
| 0 0 7  | 12.2  | -12.1 | 0 2 6  | 1.9   | -2.9  | 0 6 2  | 1.1   | 1.0   | 0 1 10  | 3.7   | 4.6   |
| 0 0 8  | 5.3   | -5.6  | 0 2 7  | 8.6   | 10.1  | 0 6 3  | 0.8   | 0.9   | 0 3 1   | 3.4   | -3.8  |
| 0 0 9  | 3.2   | 3.8   | 0 2 8  | 6.8   | 7.9   | 0 6 4  | 0.8   | 0.4   | 0 3 2   | 16.5  | 20.6  |
| 0 0 10 | 2.3   | -2.2  | 0 2 9  | 1.1   | 0.1   | 0 6 5  | 2.7   | -3.0  | 0 3 3   | 17.9  | 19.9  |
| 0 0 11 | 1.4   | -1.5  | 0 4 0  | 1.9   | -1.3  | 0 6 6  | 0.8   | -0.7  | 0 3 5   | 1.7   | 2.2   |
| 0 0 12 | 1.6   | 1.8   | 0 4 1  | 2.4   | 2.9   | 0 6 7  | 1.1   | 1.0   | 0 3 6   | 2.8   | -3.6  |
| 0 0 13 | 2.1   | -2.0  | 0 4 2  | 1.6   | -0.6  | 0 1 1  | 1.2   | 1.6   | 0 3 7   | 4.9   | 5.3   |
| h0l    |       |       |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
| h 0 1  | $F_o$ | $F_c$ | h 0 1  | $F_o$ | $F_c$ | h 0 1  | $F_o$ | $F_c$ | h 0 1   | $F_o$ | $F_c$ |
| 2 0 0  | 10.3  | -10.0 | 4 0 3  | 3.0   | 2.9   | 6 0 11 | 0.9   | 0.5   | 10 0 9  | 1.6   | 1.4   |
| 2 0 1  | 9.9   | 9.8   | 4 0 6  | 1.2   | 0.4   | 8 0 0  | 1.5   | -0.5  | 10 0 10 | 1.4   | -0.8  |
| 2 0 2  | 13.2  | -14.0 | 4 0 7  | 6.2   | -5.9  | 8 0 1  | 5.9   | -5.9  | 12 0 0  | 1.8   | 2.4   |
| 2 0 3  | 6.0   | 6.1   | 4 0 8  | 4.6   | 4.5   | 8 0 2  | 2.1   | 1.9   | 12 0 1  | 4.8   | -4.9  |
| 2 0 4  | 19.3  | -18.8 | 4 0 9  | 5.3   | 5.4   | 8 0 3  | 5.6   | 5.6   | 12 0 2  | 4.8   | 4.7   |
| 2 0 5  | 18.8  | -18.2 | 4 0 10 | 2.1   | -2.4  | 8 0 4  | 2.8   | 2.2   | 12 0 3  | 9.2   | 8.9   |
| 2 0 6  | 8.9   | 9.0   | 4 0 11 | 1.5   | 0.9   | 8 0 5  | 4.6   | 4.5   | 12 0 4  | 1.2   | -1.5  |
| 2 0 7  | 1.4   | -0.5  | 6 0 0  | 13.8  | 13.4  | 8 0 6  | 1.0   | -0.9  | 12 0 5  | 1.2   | 1.0   |
| 2 0 8  | 1.2   | -1.2  | 6 0 1  | 9.9   | -10.0 | 8 0 7  | 6.0   | -6.1  | 12 0 6  | 2.1   | -2.0  |
| 2 0 9  | 8.7   | 8.3   | 6 0 2  | 3.7   | 3.9   | 8 0 8  | 2.3   | 2.2   | 12 0 7  | 0.9   | -1.4  |
| 2 0 10 | 6.0   | 6.2   | 6 0 3  | 19.5  | 19.5  | 10 0 0 | 0.9   | 1.2   | 12 0 8  | 2.0   | 2.0   |
| 2 0 13 | 1.4   | -1.6  | 6 0 4  | 0.6   | -0.6  | 10 0 1 | 6.9   | -7.8  | 14 0 0  | 3.1   | -4.0  |
| 4 0 0  | 12.6  | 10.9  | 6 0 5  | 5.7   | 5.3   | 10 0 2 | 4.4   | 4.6   | 14 0 1  | 5.2   | -5.8  |
| 4 0 1  | 24.4  | -26.8 | 6 0 6  | 5.3   | 5.9   | 10 0 3 | 1.1   | 1.2   | 14 0 2  | 13.2  | -14.4 |
| 4 0 2  | 2.5   | 2.7   | 6 0 7  | 6.7   | -7.2  | 10 0 4 | 0.9   | 0.5   | 14 0 3  | 6.8   | -7.6  |
| 4 0 3  | 19.5  | -18.4 | 6 0 8  | 8.3   | -9.5  | 10 0 5 | 2.2   | 1.6   | 14 0 4  | 4.8   | 5.2   |
| 4 0 4  | 23.4  | -22.7 | 6 0 9  | 1.5   | -1.8  | 10 0 8 | 0.9   | 0.7   | 14 0 5  | 2.0   | 2.4   |



Table 4 (Continued)

| hoI |    |      |                |                |     |     |      |                |                |     |     |      |                |                |     |     |     |                |                |
|-----|----|------|----------------|----------------|-----|-----|------|----------------|----------------|-----|-----|------|----------------|----------------|-----|-----|-----|----------------|----------------|
| h   | o  | I    | F <sub>o</sub> | F <sub>e</sub> | h   | o   | I    | F <sub>o</sub> | F <sub>e</sub> | h   | o   | I    | F <sub>o</sub> | F <sub>e</sub> | h   | o   | I   | F <sub>o</sub> | F <sub>e</sub> |
| 20  | 0  | 2    | 3.4            | 3.6            | 60  | 0   | 4    | 3.7            | 3.4            | 100 | 0   | 1    | 9.9            | 10.4           | 120 | 0   | 11  | 1.8            | 2.4            |
| 20  | 0  | 3    | 8.7            | -8.5           | 60  | 0   | 5    | 6.9            | -6.4           | 100 | 0   | 2    | 3.2            | -3.8           | 120 | 0   | 12  | 5.7            | -6.5           |
| 20  | 0  | 4    | 1.4            | 1.4            | 60  | 0   | 6    | 1.4            | 1.6            | 100 | 0   | 3    | 4.1            | 4.0            | 120 | 0   | 13  | 8.0            | -8.4           |
| 20  | 0  | 5    | 5.7            | -5.4           | 60  | 0   | 7    | 5.5            | 5.8            | 100 | 0   | 4    | 5.2            | 4.6            | 120 | 0   | 14  | 0.9            | -0.5           |
| 20  | 0  | 6    | 14.2           | 14.6           | 60  | 0   | 8    | 6.1            | -6.1           | 100 | 0   | 5    | 2.4            | -3.4           | 140 | 0   | 1   | 5.0            | 5.0            |
| 20  | 0  | 7    | 1.7            | 1.0            | 60  | 0   | 9    | 3.1            | 3.1            | 100 | 0   | 6    | 1.5            | -0.9           | 140 | 0   | 2   | 2.8            | -2.6           |
| 20  | 0  | 8    | 8.5            | -9.3           | 60  | 0   | 10   | 6.0            | -6.1           | 100 | 0   | 7    | 9.6            | 10.0           | 140 | 0   | 3   | 10.1           | -10.0          |
| 20  | 0  | 9    | 3.7            | 4.2            | 60  | 0   | 11   | 10.5           | -11.5          | 100 | 0   | 8    | 1.7            | -2.0           | 140 | 0   | 4   | 0.6            | 0.2            |
| 20  | 0  | 10   | 0.8            | 0.9            | 60  | 0   | 12   | 1.1            | -1.1           | 100 | 0   | 9    | 2.9            | -3.2           | 140 | 0   | 5   | 0.9            | -1.2           |
| 20  | 0  | 11   | 1.2            | -1.2           | 60  | 0   | 13   | 1.1            | -1.1           | 100 | 0   | 10   | 2.7            | 3.1            | 140 | 0   | 6   | 1.5            | -2.0           |
| 20  | 0  | 12   | 0.9            | 0.2            | 80  | 0   | 1    | 6.4            | 6.6            | 100 | 0   | 11   | 1.1            | 1.3            | 140 | 0   | 7   | 2.2            | 1.8            |
| 40  | 0  | 1    | 36.2           | -35.6          | 80  | 0   | 2    | 11.9           | -11.4          | 100 | 0   | 12   | 10.1           | 11.7           | 140 | 0   | 8   | 4.8            | -5.1           |
| 40  | 0  | 2    | 78.0           | -85.9          | 80  | 0   | 3    | 10.9           | -10.6          | 100 | 0   | 13   | 6.2            | 6.5            | 140 | 0   | 9   | 1.2            | 1.2            |
| 40  | 0  | 3    | 21.3           | 21.4           | 80  | 0   | 4    | 6.0            | -5.8           | 100 | 0   | 14   | 2.5            | -3.2           | 140 | 0   | 10  | 1.1            | 1.1            |
| 40  | 0  | 4    | 10.6           | 9.5            | 80  | 0   | 5    | 1.6            | -2.0           | 120 | 0   | 1    | 4.1            | 4.7            | 140 | 0   | 11  | 1.1            | -1.0           |
| 40  | 0  | 5    | 6.2            | 5.6            | 80  | 0   | 6    | 17.0           | 18.3           | 120 | 0   | 2    | 14.0           | 13.6           | 140 | 0   | 12  | 4.0            | -4.6           |
| 40  | 0  | 6    | 5.5            | -6.5           | 80  | 0   | 7    | 5.7            | 5.9            | 120 | 0   | 3    | 12.1           | 11.7           | 160 | 0   | 1   | 4.4            | 4.5            |
| 40  | 0  | 7    | 1.8            | -2.5           | 80  | 0   | 8    | 3.7            | -4.0           | 120 | 0   | 4    | 3.4            | 3.9            | 160 | 0   | 2   | 0.8            | 1.2            |
| 40  | 0  | 8    | 2.3            | 2.4            | 80  | 0   | 9    | 3.9            | -3.9           | 120 | 0   | 5    | 3.1            | 3.5            | 160 | 0   | 3   | 3.7            | -3.4           |
| 40  | 0  | 9    | 4.6            | -4.7           | 80  | 0   | 10   | 5.0            | 4.7            | 120 | 0   | 6    | 2.5            | 2.8            | 160 | 0   | 4   | 12.5           | -13.5          |
| 40  | 0  | 10   | 1.4            | -1.2           | 80  | 0   | 11   | 10.5           | 10.7           | 120 | 0   | 7    | 12.1           | -12.0          | 160 | 0   | 5   | 5.0            | -4.9           |
| 60  | 0  | 1    | 5.4            | -5.6           | 80  | 0   | 12   | 4.1            | 3.9            | 120 | 0   | 8    | 16.0           | -15.7          | 160 | 0   | 6   | 4.8            | 5.4            |
| 60  | 0  | 2    | 2.9            | 1.4            | 80  | 0   | 13   | 2.0            | 2.0            | 120 | 0   | 9    | 2.5            | -2.1           | 160 | 0   | 7   | 3.4            | 3.7            |
| 60  | 0  | 3    | 3.4            | 3.0            | 80  | 0   | 14   | 0.6            | -1.0           | 120 | 0   | 10   | 1.2            | 1.2            | 160 | 0   | 8   | 1.2            | 1.0            |
| hkO |    |      |                |                |     |     |      |                |                |     |     |      |                |                |     |     |     |                |                |
| h   | k  | o    | F <sub>o</sub> | F <sub>e</sub> | h   | k   | o    | F <sub>o</sub> | F <sub>e</sub> | h   | k   | o    | F <sub>o</sub> | F <sub>e</sub> | h   | k   | o   | F <sub>o</sub> | F <sub>e</sub> |
| 1   | 1  | 0    | 32.6           | -37.2          | 1   | 3   | 0    | 3.0            | 3.1            | 1   | 5   | 0    | 0.4            | -0.6           | 3   | 2   | 0   | 6.7            | -7.0           |
| 3   | 1  | 0    | 16.1           | -14.5          | 3   | 3   | 0    | 4.6            | 4.7            | 3   | 2   | 0    | 2.4            | 2.9            | 5   | 2   | 0   | 4.5            | 4.2            |
| 5   | 1  | 0    | 7.4            | -6.9           | 5   | 3   | 0    | 5.4            | 5.6            | 5   | 2   | 0    | 0.7            | 0.3            | 7   | 2   | 0   | 20.7           | -18.9          |
| 7   | 1  | 0    | 11.3           | 9.3            | 7   | 3   | 0    | 2.3            | -2.2           | 7   | 2   | 0    | 0.5            | -0.5           | 9   | 2   | 0   | 0.9            | 0.2            |
| 9   | 1  | 0    | 2.1            | -2.2           | 9   | 3   | 0    | 0.9            | 0.3            | 10  | 6   | 0    | 1.2            | -0.8           | 11  | 2   | 0   | 6.0            | 5.0            |
| 11  | 1  | 0    | 6.0            | 5.8            | 17  | 3   | 0    | 0.6            | -1.2           | 12  | 6   | 0    | 0.6            | -0.6           | 13  | 2   | 0   | 0.4            | -1.0           |
| 15  | 1  | 0    | 0.8            | -0.9           | 19  | 3   | 0    | 0.6            | -0.8           | 17  | 0   | 1.2  | 0.8            | 15             | 2   | 0   | 1.2 | -1.5           |                |
| 19  | 1  | 0    | 6.3            | -6.6           | 24  | 0   | 5    | 0.5            | 0.8            | 3   | 7   | 0    | 1.2            | 1.2            | 17  | 2   | 0   | 0.6            | 0.9            |
| 21  | 1  | 0    | 0.6            | 1.1            | 44  | 0   | 6.7  | -6.5           | 5              | 7   | 0   | 0.9  | 0.7            | 19             | 2   | 0   | 0.6 | 0.1            |                |
| 22  | 0  | 9    | 0.9            | 1.1            | 64  | 0   | 3.3  | 3.6            | 7              | 7   | 0   | 1.7  | -2.0           | 21             | 2   | 0   | 0.4 | 1.6            |                |
| 42  | 0  | 10.5 | 10.2           |                | 84  | 0   | 3.4  | 3.2            | 2              | 1   | 0   | 5.9  | -6.8           | 23             | 0   | 0.6 | 1.5 |                |                |
| 62  | 0  | 8.2  | -8.7           |                | 104 | 0   | 1.7  | 2.0            | 4              | 1   | 0   | 17.6 | 15.2           | 4              | 3   | 0   | 7.8 | -7.2           |                |
| 82  | 0  | 8.0  | -7.4           |                | 124 | 0   | 3.0  | 3.0            | 6              | 1   | 0   | 5.2  | 5.1            | 6              | 3   | 0   | 2.4 | 2.4            |                |
| 102 | 0  | 0.8  | -0.4           |                | 144 | 0   | 2.5  | -3.2           | 8              | 1   | 0   | 13.1 | 10.8           | 8              | 3   | 0   | 2.1 | -2.1           |                |
| 122 | 0  | 5.7  | -5.3           |                | 164 | 0   | 0.5  | -0.5           | 10             | 1   | 0   | 4.3  | 4.6            | 10             | 3   | 0   | 0.8 | -1.3           |                |
| 142 | 0  | 3.4  | 3.4            |                | 150 | 5.8 | 6.6  |                | 16             | 1   | 0   | 0.6  | 0.8            | 12             | 3   | 0   | 6.9 | -7.9           |                |
| 162 | 0  | 2.2  | 2.5            |                | 350 | 4.6 | -4.9 |                | 18             | 1   | 0   | 1.3  | 1.2            | 14             | 3   | 0   | 3.6 | 3.8            |                |
| 182 | 0  | 0.5  | -0.8           |                | 750 | 0.6 | -1.6 |                | 20             | 1   | 0   | 2.4  | 2.2            | 16             | 3   | 0   | 1.7 | -2.3           |                |
| 202 | 0  | 1.6  | 1.6            |                | 950 | 0.5 | -0.5 |                | 120            | 1.1 | 1.4 |      |                | 18             | 3   | 0   | 0.9 | -1.2           |                |
| hkH |    |      |                |                |     |     |      |                |                |     |     |      |                |                |     |     |     |                |                |
| h   | k  | h    | F <sub>o</sub> | F <sub>e</sub> | h   | k   | h    | F <sub>o</sub> | F <sub>e</sub> | h   | k   | h    | F <sub>o</sub> | F <sub>e</sub> | h   | k   | h   | F <sub>o</sub> | F <sub>e</sub> |
| 1   | 1  | 1    | 34.4           | -33.4          | 3   | 3   | 3    | 1.3            | 0.8            | 2   | 6   | 2    | 3.0            | -2.7           | 3   | 2   | 3   | 9.6            | -9.2           |
| 3   | 1  | 3    | 2.3            | 2.5            | 5   | 3   | 5    | 4.2            | -4.5           | 4   | 6   | 4    | 0.9            | -0.9           | 5   | 2   | 5   | 7.0            | -5.9           |
| 5   | 1  | 5    | 18.5           | 17.0           | 7   | 3   | 7    | 1.7            | 2.1            | 7   | 1   | 7    | 1.9            | 1.6            | 7   | 2   | 7   | 1.3            | -0.1           |
| 7   | 1  | 7    | 3.0            | -3.2           | 9   | 3   | 9    | 1.2            | 0.6            | 3   | 7   | 3    | 1.9            | -1.8           | 9   | 2   | 9   | 8.8            | -7.7           |
| 9   | 1  | 9    | 2.5            | -2.8           | 24  | 4   | 2    | 3.1            | 2.8            | 5   | 7   | 5    | 0.7            | 0.4            | 11  | 2   | 11  | 1.0            | 2.0            |
| 13  | 1  | 13   | 5.0            | 4.2            | 44  | 4   | 4    | 8.6            | 7.4            | 2   | 1   | 2    | 3.3            | 3.1            | 23  | 2   | 23  | 2.6            | -1.9           |
| 22  | 2  | 2    | 3.8            | -4.0           | 64  | 4   | 6    | 4.1            | 3.5            | 4   | 1   | 6    | 18.6           | 16.7           | 4   | 3   | 4   | 7.9            | 7.0            |
| 42  | 4  | 27.1 | -21.6          |                | 84  | 8   | 2.9  | -2.5           | 6              | 1   | 6   | 2.8  | 3.2            | 6              | 3   | 6   | 1.2 | 1.2            |                |
| 62  | 6  | 4.7  | -4.1           |                | 104 | 12  | 0.7  | 0.4            | 8              | 1   | 8   | 0.8  | 0.2            | 8              | 3   | 8   | 4.1 | 4.5            |                |
| 82  | 8  | 4.6  | 4.2            |                | 15  | 1   | 8.7  | 8.8            | 10             | 1   | 10  | 1.2  | 1.0            | 10             | 3   | 10  | 4.9 | 4.9            |                |
| 102 | 10 | 1.7  | 1.0            |                | 35  | 5   | 1.9  | 2.3            | 12             | 1   | 12  | 2.2  | -2.0           | 12             | 3   | 12  | 1.2 | 1.6            |                |
| 122 | 12 | 2.3  | 2.9            |                | 55  | 5   | 3.2  | -3.3           | 14             | 1   | 14  | 3.4  | -4.5           | 14             | 1   | 14  | 5.6 | -5.5           |                |
| 13  | 3  | 1    | 2.7            | -2.8           | 75  | 7   | 0.6  | -0.3           | 12             | 2   | 12  | 1.6  | 2.2            | 34             | 3   | 34  | 1.6 | 2.2            |                |

bond of 1.00 Å, (ii) that the hydrogens of the aromatic rings were in the plane of the rings and symmetrically situated and (iii) that the C—H bonds of the pentene ring were tetrahedrally arranged. For the first cycle of refinement an isotropic temperature factor ( $B$ ) of 2.9 was used for the carbon atoms and 3.5 for the hydrogens. At the end of 4 cycles the index  $R$  had fallen to 0.108. A further cycle was computed on the "Mercury" machine at Oxford University and during this cycle totals were extracted which made possible the calculation of the standard deviations of the parameters. The final value of  $R$  was 0.102.

The carbon atom coordinates together with their standard deviations are given in Table 1, and the temperature parameters in Table 2. The calculated hydrogen coordinates are quoted in Table 3. The observed and calculated structure factors are given in Table 4.

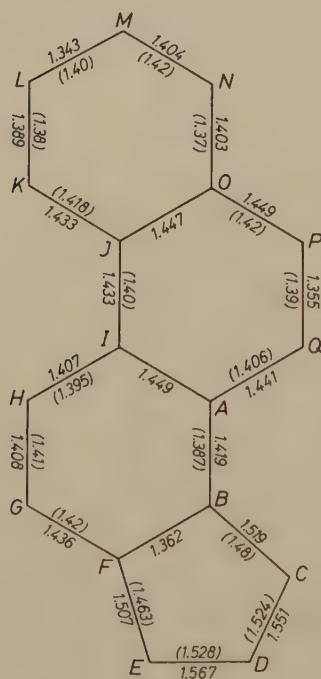


Fig. 6

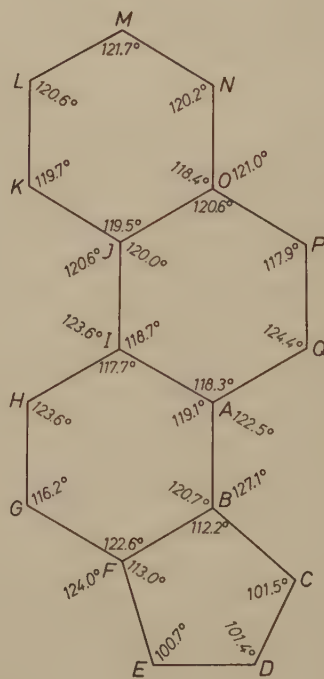


Fig. 7

Fig. 6. The C—C bond lengths (Å). (The bonds given by BASAK and BASAK are in brackets)

Fig. 7. The bond angles

### Discussion of the structure

The bond lengths and bond angles calculated from the above coordinates are shown in Fig. 6 and 7. As far as the aromatic rings are concerned we find a short bond,  $PQ$  of 1.355 Å. This is the "K" region of phenanthrene and similar short bonds have been found in all the aromatic compounds for which accurate data are available and which contain a phenanthrene nucleus. The bond lengths given by BASAK and BASAK<sup>6</sup> differ considerably in many cases from those given here.

The two C—C bonds ( $BC$  and  $EF$ ), of the pentene ring, which are joined to the aromatic nucleus are 1.519 and 1.507 Å and are intermediate between a single bond in an aromatic ring and an aliphatic single bond while the bonds  $CD$  and  $DE$  are rather longer than an aliphatic single bond. A similar bond in 20-methylcholanthrene<sup>9</sup> had a length of 1.554 Å.

The mean plane through the carbon atoms was calculated using the least-squares method recommended by V. SCHOMAKER *et al.*<sup>10</sup>.

The equation of the plane with respect to rectangular axes ( $x'$  parallel to  $a$ ,  $y'$  parallel to  $b$ ,  $z'$  perpendicular to  $a$  and  $b$ ) is,

$$0.8075 x' + 0.5265 y' - 0.2660 z' + 5.5650 = 0.$$

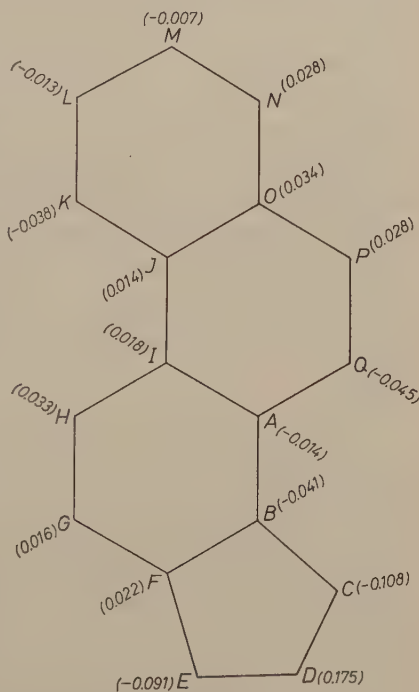


Fig. 8. The deviations (Å) of the carbon atoms from the mean plane of the molecule

The deviations of the carbon atoms from this plane are shown in Fig. 8. The three aromatic rings are not as planar as some other completely aromatic molecules (see<sup>7</sup>) and they would appear to be linked

<sup>9</sup> J. IBALL and S. G. G. MACDONALD, The crystal structure of 20-methylcholanthrene. *Z. Kristallogr.* **114** (1960) 439—446.

<sup>10</sup> V. SCHOMAKER, J. WASER, R. E. MARSH and G. BERGMAN, To fit a plane or line to a set of points by least squares. *Acta Crystallogr.* **12** (1960) 600—604.

in a slightly twisted arrangement. The five-membered ring is quite definitely not planar. The atoms *C* and *E*, which are bonded to the aromatic part, are *below* the plane by approximately 0.1 Å while the atom *D* which is bonded to atoms *C* and *E* is 0.18 Å *above* the mean plane of the molecule.

### Acknowledgement

We are indebted to Dr. J. S. ROLLETT for the use of his programme for least-squares refinement and to the staff of the Computing Laboratories at the Universities of Oxford and Manchester for their help with the computing and for the use of their "Mercury" electronic computers. The investigation was made possible by grants from the British Empire Cancer Campaign, the Royal Society and the Department of Scientific and Industrial Research for which we are grateful. We wish to thank Mrs. N. M. STOTT and Mr. DAVID GUTHRIE who gave valuable assistance in the preparation of the experimental data and preliminary calculations.



## Crystallographic study of $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$

By F. P. GLASSER and L. S. DENT GLASSER

University of Aberdeen, Chemistry Department, Old Aberdeen, Scotland

(Received April 4, 1961)

### Auszug

$\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  ist triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , mit  $a = 6,72 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,73 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,62 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 88^\circ 22'$ ,  $\beta = 111^\circ 03'$ ,  $\gamma = 102^\circ 20'$ ;  $Z = 2$ . Tabelle 1 zeigt ein indiziertes Pulverdiagramm.

### Abstract

$\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  is triclinic,  $a = 6.72 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.73 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.62 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 88^\circ 22'$ ,  $\beta = 111^\circ 03'$ ,  $\gamma = 102^\circ 20'$ , space group  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . An indexed powder pattern is presented (Table 1).

### Introduction

The compound  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  was first characterized by ESKOLA (1922) in a phase equilibrium investigation of the system  $\text{CaSiO}_3\text{—BaSiO}_3$ . We have repeated the preparation by heating weighed quantities of reagent grade  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ , and  $\text{SiO}_2$ . Large (0.2—1.0 mm) single crystals of  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  were readily prepared by heating the  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  composition just at or below the temperature of incongruent melting ( $1320^\circ\text{C}$ ). The product was completely crystalline and free from  $\alpha\text{CaSiO}_3$ . Rotation and Weissenberg photographs about all three axes showed that the crystals were triclinic and gave approximate unit-cell parameters. Powder data (Table 1) were obtained from a diffractometer trace run at  $0.5^\circ 2\theta/\text{minute}$ . A silicon external standard was used to calibrate the diffractometer. Comparison of the diffractometer traces with powder photographs taken on a 6 cm diameter camera showed that the intensities of the peaks on the former were not affected by preferred orientation. The powder pattern was indexed down to about  $d = 1.6 \text{ \AA}$  by direct comparison of the powder photograph with single crystal rotation photographs; ambiguities were resolved by noting the strong reflections on indexed Weissenberg

Table 1. Powder data for  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ 

| $d_{\text{obs.}}$ | I   | hkl         | $d_{\text{calc.}}$ | $d_{\text{obs.}}$ | I  | hkl               | $d_{\text{calc.}}$ | $d_{\text{obs.}}$ | I | hkl               | $d_{\text{calc.}}$ | $d_{\text{obs.}}$ | I | hkl         | $d_{\text{calc.}}$      |
|-------------------|-----|-------------|--------------------|-------------------|----|-------------------|--------------------|-------------------|---|-------------------|--------------------|-------------------|---|-------------|-------------------------|
| 6.577             | 1   | 010         | 6.57               | 3.079             | 2  | 200               | 3.072              | 2.280             | 2 | $1\bar{1}\bar{1}$ | 2.280              |                   |   |             |                         |
| 6.09 *            | < 1 | $10\bar{1}$ | 6.19               | 3.000             | 10 | 003               | 3.002              | 2.258             | 1 | $02\bar{3}$       | 2.273              | 1.842             | d | 3           | $20\bar{3}$ 1.846       |
| 5.44 *            | < 1 | $01\bar{1}$ | 5.45               |                   |    | $1\bar{1}\bar{3}$ | 2.926              | 2.210             | 3 | $2\bar{1}2$       | 2.212              |                   |   |             | $1\bar{1}\bar{5}$ 1.850 |
| 5.16 *            | < 1 | $1\bar{1}0$ | 5.07               | 2.925             | 1  | $1\bar{2}\bar{1}$ | 2.895              | 2.161             | 2 | $03\bar{1}$       | 2.153              |                   |   |             | $1\bar{1}\bar{5}$ 1.839 |
|                   |     |             |                    |                   |    | $1\bar{1}\bar{3}$ | 2.792              | 2.124             | 1 | $12\bar{2}$       | 2.122              |                   |   |             | $21\bar{5}$ 1.834       |
| 4.43 d            | 1   | $10\bar{2}$ | 4.44               | 2.792             | 5  | $1\bar{2}\bar{2}$ | 2.792              | 2.105             | 2 | $22\bar{1}$       | 2.108              | 1.818             | 1 | $03\bar{3}$ | 1.813                   |
|                   |     | $101$       | 4.41               |                   |    | $022$             | 2.720              |                   |   | $014$             | 2.098              |                   |   |             | $024$ 1.815             |
| 4.150             | 1   | $11\bar{1}$ | 4.141              | 2.71 d            | 4  | $12\bar{3}$       | 2.703              | 2.058             | 1 | $12\bar{3}$       | 2.056              |                   |   |             | 1.778 1 114 1.781       |
| 3.902             | 1   | $11\bar{2}$ | 3.886              |                   |    | $21\bar{1}$       | 2.712              | 2.041             | 2 | $300$             | 2.048              |                   |   |             | 1.757 2 224 1.757       |
| 3.516             | 1   | $11\bar{2}$ | 3.515              | 2.665             | 1  | $20\bar{3}$       | 2.666              |                   |   | $21\bar{1}$       | 2.043              |                   |   |             | 1.695 1 222 1.694       |
| 3.386             | 1   | 111         | 3.388              |                   |    | $21\bar{1}$       | 2.659              | 2.007             | 2 | $222$             | 2.004              |                   |   |             | 1.676 1 140 1.681       |
| 3.281             | 2   | $020$       | 3.286              | 2.629             | 3  | $201$             | 2.659              |                   |   | $03\bar{2}$       | 2.010              |                   |   |             | 1.647 1                 |
|                   |     | $20\bar{1}$ | 3.283              |                   |    | $22\bar{1}$       | 2.615              | 1.946             | 1 | $13\bar{1}$       | 1.955              |                   |   |             | 1.617 1                 |
| 3.211             | 2   | $120$       | 3.201              | 2.496             | 1  | $22\bar{2}$       | 2.494              | 1.907             | 1 | $02\bar{4}$       | 1.902              |                   |   |             | 1.585 d 1               |
|                   |     | $211$       | 3.227              | 2.451             | 7  | $121$             | 2.452              |                   |   | $30\bar{4}$       | 1.879              |                   |   |             | 1.503 1                 |
|                   |     | $02\bar{1}$ | 3.138              | 2.352             | 1  | $12\bar{3}$       | 2.353              | 1.881             | 1 | $31\bar{3}$       | 1.873              |                   |   |             | 1.464 1                 |
| 3.145             | 2   | $12\bar{1}$ | 3.154              |                   |    | $12\bar{3}$       | 2.353              |                   |   | $23\bar{1}$       | 1.878              |                   |   |             | 1.445 1                 |
|                   |     | $102$       | 3.142              |                   |    |                   |                    |                   |   |                   |                    |                   |   |             | 1.404 1                 |
|                   |     |             |                    |                   |    |                   |                    |                   |   |                   |                    |                   |   |             | 1.379 1                 |
|                   |     |             |                    |                   |    |                   |                    |                   |   |                   |                    |                   |   |             | 1.251 1                 |

\* = inaccurate  $d$  value

d = diffuse

Table 2. Unit cell of  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ 

| Triclinic, $P\bar{1}$ , $Z = 2$ |                                |                          |                           |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| $a = 6.71_8 \text{ \AA}$        | $a^* = .1627 \text{ \AA}^{-1}$ | $\alpha = 88^\circ 22'$  | $\alpha^* = 87^\circ 08'$ |
| $b = 6.73_3 \text{ \AA}$        | $b^* = .1522 \text{ \AA}^{-1}$ | $\beta = 111^\circ 03'$  | $\beta^* = 67^\circ 27'$  |
| $c = 9.61_7 \text{ \AA}$        | $c^* = .1111 \text{ \AA}^{-1}$ | $\gamma = 102^\circ 20'$ | $\gamma^* = 77^\circ 27'$ |

photographs. The unit-cell parameters were refined by using the indexed powder pattern; the final values are given in Table 2.

A small, equant crystal was selected for further study. Zero-layer Weissenberg photographs were taken about the  $a$  and  $c$  axes, using Mo radiation and multiple film packs. Intensities were estimated visually. The statistical methods of HOWELLS, PHILLIPS and ROGERS (1950) were applied to about 225  $0kl$  reflections and to about 165  $hkl$  reflections. The results show that both the  $yz$  and  $xy$  projections are centrosymmetric, and the space group is therefore  $P\bar{1}$ .

The unit cell parameters strongly suggest that  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  belongs to the group of compounds based on  $\text{X}_3\text{O}_9$  rings, where  $\text{X} = \text{Si}$  or  $\text{Ge}$ . Table 3 shows data for some of these compounds. In all cases where the structure is known, the  $\text{Si}_3\text{O}_9$  rings occur in layers normal to the  $c$  axis, interleaved by cations. Benitoite,  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ , has the smallest unit cell.  $\text{BaTiGe}_3\text{O}_9$  appears to be isostructural with it at high temperatures; at low temperatures the appearance of weak extra lines in the powder pattern indicates a slight modification of the structure.  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  and  $\text{SrGeO}_3$  are basically isostructural with one another, but differences in the way the layers are stacked cause their  $c$  axes to be multiples of the basic unit; furthermore both appear to show polytypism (HILMER, 1960).

Table 3. *Some compounds based on  $\text{X}_3\text{O}_9$  rings*

| Formula                              | Symmetry                   | <i>a</i>                 | <i>b</i> | <i>c</i>         | Reference                 |
|--------------------------------------|----------------------------|--------------------------|----------|------------------|---------------------------|
| $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$          | Hexagonal                  | 6.60                     |          | 9.71             | ZACHARIASEN (1930)        |
| $\text{BaTiGe}_3\text{O}_9$          | Hexagonal                  | $6.77 \times \sqrt{3}^*$ |          | 10.02            | ROBBINS (1960)            |
| $\text{SrGeO}_3$                     | Rhombohedral               | 7.29                     |          | $10.55 \times 3$ | HILMER (1958)             |
| $\alpha\text{-CaSiO}_3$              | Triclinic-Pseudo-hexagonal | 6.82                     |          | $9.825 \times 2$ | JEFFERY and HELLER (1953) |
| $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ | Triclinic                  | 6.72                     | 6.73     | 9.70             |                           |

\* At high temperatures,  $a = 6.77$ .

The axial lengths of  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  are very similar to those of the above compounds, and it is probably a triclinic member of this structural family. A full structure determination is being undertaken to check this.

#### References

- P. ESKOLA (1922), The silicates of strontium and barium. *Am. Jour. Sci.* [5] **4**, 331–375.
- W. HILMER (1958), Zur Strukturbestimmung von Strontiumgermanat,  $\text{SrGeO}_3$ . *Naturwiss.* **45**, 238–239.
- W. HILMER (1960), Private communication.
- E. R. HOWELLS, D. C. PHILLIPS and D. ROGERS (1950). The probability distribution of x-ray intensities. II. Experimental investigation and the x-ray detection of centres of symmetry. *Acta Crystallogr.* **3**, 210–214.
- J. W. JEFFERY and L. HELLER (1953), Preliminary x-ray investigation of pseudo-wollastonite. *Acta Crystallogr.* **6**, 807–808.
- C. R. ROBBINS (1960), The compound  $\text{BaTiGe}_3\text{O}_9$ . *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 610.
- W. H. ZACHARIASEN (1930), Crystal structure of benitoite,  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ . *Z. Kristallogr.* **74**, 139–146.

## The crystal structure of copper(II)monoglycylglycine trihydrate $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONCH}_2\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

By BROR STRANDBERG, INGVAR LINDQVIST and ROBERT ROSENSTEIN \*

Institute of Chemistry, University of Uppsala, Uppsala, Sweden

With 15 figures

(Received June 12, 1961)

### Auszug

Die Kristallstruktur von  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONCH}_2\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ist durch eine vollständige Strukturuntersuchung bestimmt worden. Das Kupferion hat eine ebene quadratische Koordination, die sich durch Anlagerung eines Glycylglycyl-Anions an drei Koordinationsstellen und eines Wassermoleküls an die vierte Stelle ergibt. Ein weiteres Wassermolekül ist senkrecht zu der ebenen Koordination angelagert, aber mit einer viel schwächeren Bindung. Es gibt zwei kristallographisch verschiedene Moleküle dieser Art in der Struktur und darüber hinaus noch zwei Wassermoleküle, welche die Bauelemente der Struktur mit Wasserstoffbindungen zusammenhalten. Die chemischen Bindungen werden kurz diskutiert.

### Abstract

The crystal structure of copper(II)monoglycylglycine trihydrate has been determined from three-dimensional x-ray data. In the structure square planar coordination around each copper(II) ion is achieved by double chelate formation with the glycylglycine anion and one water molecule. One much more loosely bound water molecule occurs perpendicular to the plane. The unit cell contains two independent molecules of this type together with two further water molecules which link the different parts of the structure by means of hydrogen bonds. The chemical bonds are discussed briefly.

### Introduction

This paper presents the first result of a series of structure determinations carried out on metal ion complexes. The compounds studied have been selected and prepared in collaboration with a group of

---

\* Present adress: Department of Chemistry, University of Connecticut U.S.A.



biochemists working on enzyme problems in the Institute of Biochemistry, University of Uppsala. The relation to the biochemical problems will not be treated in this paper.

### Experimental

Preliminary crystal data on  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONCH}_2\text{COO}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  have already been reported<sup>1</sup>. The crystals used were obtained from a sample prepared and analyzed by ROSENBERG<sup>2</sup>, who has also made an IR study of the compound. The unit cell is monoclinic, and the dimensions are<sup>1</sup>:

$$a = 14.95 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$b = 7.54 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$c = 15.80 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$\beta = 102^\circ 13' \pm 7'.$$

The space group is  $P2_1/n$  and the number of molecules in the unit cell is eight<sup>1</sup>. Weissenberg photographs were taken using  $\text{CuK}\alpha$  radiation. The crystal was rotated around the two-fold axis and reflections in seven layer lines ( $k = 0 - 6$ ) were recorded. The intensities of 1822 independent x-ray reflections were estimated visually using the multiple-film technique. The intensities were corrected for Lorentz and polarization factors. The dimensions of the crystal used were  $0.05 \times 0.06 \times 0.10$  mm (the last dimension along the axis of rotation), which correspond to 82<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, 78<sup>0</sup>/<sub>0</sub> and 67<sup>0</sup>/<sub>0</sub> transmission respectively; in view of this, correction for absorption was considered unnecessary.

### Determination of the crystal structure

The general position of space group  $P2_1/n$  is

$$4(e) : \pm (x, y, z), \pm (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z).$$

As was mentioned in the preliminary report, the presence of eight molecules in the unit cell indicates that there are either two non-equivalent molecules or a dimeric molecule in the crystalline state.

<sup>1</sup> Y. HERMODSSON and B. STRANDBERG, Crystal data of Cu-glycyl-glycine. *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 434–435.

<sup>2</sup> A. ROSENBERG, The infra-red absorption spectra of some amide- and dipeptide-metal chelates. *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 1390–1404.

The first alternative turned out to be the correct one, but the structure was determined without making any assumptions. The parameters of the two independent copper atoms ( $\text{Cu}_\text{I}$  and  $\text{Cu}_\text{II}$ ) were determined approximately from a study of the three-dimensional Patterson function, which was calculated on the Hägg-Laurent machine<sup>3</sup>. The Patterson function also suggested that the glycylglycine unit formed double, five-membered chelate rings around the copper atoms. The contributions from the copper atoms alone were included in the calculation of the first set of structure factors. For this calculation an arbitrary  $B$  value of 2.0 was chosen. The  $F_o$  values were scaled to the values of  $F_c$  and the  $R$  value was about 50%. Taking  $F_o \geq \frac{1}{2} F_c$  as a criterion for sign determination 68% of the  $F_o$  values were included in the first three-dimensional electron density calculation. At this point extensive use was made of constructed models. Thus the positions of maxima above a certain level in the Fourier synthesis (Scale: 1 Å = 5 cm) were marked by small plastic balls supported on thin steel rods, different magnitudes of maxima being denoted by balls of different colours. An open trial model of the glycylglycine unit was constructed from rods, the interatomic distances and angles being taken in accordance with the mean values given by COREY and PAULING<sup>4</sup>. Rotation around the N—C $_{\alpha}$  bonds and C $_{\alpha}$ -carbonyl C bonds was permitted in this model. The structure was solved by fitting the glycylglycine model into the system of plastic balls around the copper atoms.

Two of the three water molecules present in each formula unit were also identified in the electron density map, and were found to have the same coordination in both of the two crystallographically independent molecules. The remaining two water molecules (one for each independent formula unit) were found in difference electron density projections along the  $a$  and  $b$  axes. A new three-dimensional Fourier synthesis using 1500 of the 1822 observed reflections helped to define the positions of all the atoms, and the structure factor calculation which followed (including all atoms except hydrogen) led to an improvement of the  $R$  factor to 18%. All structure factors and three-dimensional electron density functions were calculated on the BESK electronic computer in Stockholm. The atomic scattering factors were

<sup>3</sup> G. HÄGG and T. LAURENT, A machine for the summation of Fourier series. *J. Sci. Instrum.* **23** (1946) 155–158.

<sup>4</sup> R. B. COREY and L. PAULING, Fundamental dimensions of polypeptide chains. *Proc. Roy. Soc. [London]* **B 141** (1953) 10–20.

evaluated using a three-term expression with exponential functions and with constants given by APPEL<sup>5</sup>. Account was taken of the real term of the dispersion correction.

### Refinement and assessment of accuracy

After the last mentioned structure-factor calculation the signs of all the observed reflections were determined, except for a few weak ones. The parameters were refined by successive three-dimensional back-shift corrections. The temperature factors used were isotropic and individual. After each structure factor calculation the scale and overall temperature factors were determined by the usual plot of

Table 1. *Final atomic parameters and their standard deviations*

| Atom                        | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $\sigma(x)$ | $\sigma(y)$ | $\sigma(z)$ |
|-----------------------------|----------|----------|----------|-------------|-------------|-------------|
| <i>The "white" molecule</i> |          |          |          |             |             |             |
| Cu                          | 0.02148  | 0.18553  | 0.37118  | 0.002 Å     | 0.002 Å     | 0.002 Å     |
| N                           | 0.91141  | 0.25373  | 0.27916  | 0.011       | 0.017       | 0.011       |
| C <sub>α</sub>              | 0.83447  | 0.29914  | 0.32366  | 0.010       | 0.015       | 0.013       |
| C                           | 0.86630  | 0.31478  | 0.42182  | 0.010       | 0.013       | 0.011       |
| O                           | 0.80919  | 0.36864  | 0.46472  | 0.010       | 0.012       | 0.010       |
| N'                          | 0.95000  | 0.26869  | 0.44639  | 0.010       | 0.012       | 0.004       |
| C' <sub>α</sub>             | 0.99664  | 0.27229  | 0.53990  | 0.013       | 0.016       | 0.013       |
| C'                          | 0.09211  | 0.18924  | 0.54689  | 0.011       | 0.015       | 0.009       |
| O'                          | 0.14075  | 0.17943  | 0.62052  | 0.008       | 0.011       | 0.008       |
| O''                         | 0.11352  | 0.13979  | 0.47813  | 0.008       | 0.011       | 0.007       |
| O <sub>1</sub>              | 0.08336  | 0.02558  | 0.30378  | 0.008       | 0.010       | 0.007       |
| O <sub>2</sub>              | 0.11291  | 0.41327  | 0.32638  | 0.010       | 0.012       | 0.010       |
| O <sub>3</sub>              | 0.89630  | 0.65302  | 0.23370  | 0.009       | 0.012       | 0.009       |
| <i>The "black" molecule</i> |          |          |          |             |             |             |
| Cu                          | 0.87831  | 0.31563  | 0.03849  | 0.002       | 0.002       | 0.002       |
| N                           | 0.78874  | 0.28867  | 0.92191  | 0.010       | 0.015       | 0.009       |
| C <sub>α</sub>              | 0.83567  | 0.19822  | 0.86125  | 0.015       | 0.021       | 0.013       |
| C                           | 0.93906  | 0.18891  | 0.89659  | 0.010       | 0.011       | 0.009       |
| O                           | 0.98861  | 0.12763  | 0.84671  | 0.008       | 0.010       | 0.009       |
| N'                          | 0.96428  | 0.23891  | 0.97511  | 0.009       | 0.011       | 0.009       |
| C' <sub>α</sub>             | 0.06224  | 0.24577  | 0.01961  | 0.015       | 0.015       | 0.014       |
| C'                          | 0.06348  | 0.31978  | 0.10886  | 0.008       | 0.015       | 0.010       |
| O'                          | 0.13983  | 0.34809  | 0.15875  | 0.009       | 0.012       | 0.008       |
| O''                         | 0.98927  | 0.36649  | 0.12932  | 0.007       | 0.009       | 0.008       |
| O <sub>1</sub>              | 0.80031  | 0.46496  | 0.09728  | 0.007       | 0.010       | 0.008       |
| O <sub>2</sub>              | 0.84383  | 0.06320  | 0.10649  | 0.008       | 0.010       | 0.009       |
| O <sub>3</sub>              | 0.30429  | 0.26425  | 0.12241  | 0.008       | 0.012       | 0.008       |

<sup>5</sup> Available as "Technical note concerning exponential expressions for atomic scattering factors" from the Quantum Chemistry Group, Uppsala University, Rundelsgränd 2 A, Uppsala, Sweden.

Table 2. Observed and calculated structure factors

[illegible]



# The crystal structure of copper(II)monoglycylglycine trihydrate

271

Table 2 (Continued)

| hkl     | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> | hkl     | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> | hkl     | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> | hkl     | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> | hkl     | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> |        |      |       |
|---------|----------------|----------------|---------|----------------|----------------|---------|----------------|----------------|---------|----------------|----------------|---------|----------------|----------------|--------|------|-------|
| 16 1 3  | -98            | 98             | 5 2 -1  | 974            | 855            | 6 2 13  | 841            | -227           | 10 2 2  | 427            | -430           | 15 2-11 | -45            | 45             |        |      |       |
| 1       | -104           | 104            | 0 248   | -398           | 14             | 117     | 105            | -10            | 3       | 252            | -253           | -76     | -76            | 2 3 -1         | 144    | -215 |       |
| 1       | -117           | 117            | 1 450   | -398           | 15             | -45     | -45            | 4              | 117     | 109            | 9              | 144     | -154           | 0              | 680    | -72  |       |
| 17 1 0  | -130           | 130            | 2 318   | 414            | 16             | 201     | 15             | 5              | 117     | -169           | 8              | 166     | -14            | 0              | 795    | -49  |       |
| 1       | -79            | 79             | 3       | -423           | 7              | 2-10    | 287            | -266           | 6       | -17            | -17            | -76     | -76            | 3              | 136    | -307 |       |
| 3       | -154           | -187           | 4       | 396            | -434           | -45     | -45            | 7              | 237     | 326            | -6             | -75     | -75            | 3              | 264    | 335  |       |
| 3       | -187           | 31             | 6       | 1025           | -949           | -43     | -43            | 8              | 205     | -208           | -3             | 159     | -212           | 6              | -19    | -19  |       |
| 3       | -200           | 8              | 7       | 235            | -194           | -11     | 186            | 194            | 10      | 194            | 195            | -2      | 117            | 147            | 7      | 716  | 791   |
| 18 1 -2 | 93             | 105            | 8       | 182            | -180           | -11     | 182            | -199           | 11      | -68            | -68            | -2      | 109            | -149           | 8      | 200  | 211   |
| -1      | 100            | 100            | 9       | 163            | -155           | -40     | 969            | -342           | 13      | 117            | 129            | 0       | -65            | -65            | 8      | 768  | 499   |
| 0 2 1   | 264            | 705            | 10      | 415            | 409            | -7      | 93             | 137            | 14      | 121            | 100            | 1       | 25             | 25             | 12     | 120  | 83    |
| 1       | -1492          | -1245          | 11      | 335            | -410           | -7      | 93             | 137            | 11 2-17 | 190            | -244           | 3       | 186            | 231            | 13     | 144  | -155  |
| 1       | -116           | 15             | 12      | 202            | -138           | -4      | 279            | -283           | 15      | 158            | -150           | 3       | 102            | 206            | 13     | 160  | -107  |
| 2       | 797            | 797            | 13      | 237            | 179            | -4      | 271            | 349            | -15     | 140            | -161           | 3       | 170            | 214            | 2      | 15   | 132   |
| 3       | 100            | 100            | 14      | 429            | -438           | -3      | 281            | -288           | -13     | -13            | -13            | 6       | 95             | 112            | 3 3-18 | 294  | -89   |
| 3       | 89             | 16             | 15      | 121            | 78             | -2      | 117            | 148            | -19     | 357            | -160           | 16 2-41 | 170            | -178           | -17    | 188  | 211   |
| 3       | 89             | 16             | 16      | 283            | 260            | -1      | 351            | -370           | -11     | 101            | 137            | -8      | 184            | -190           | -15    | 208  | 171   |
| 7       | 958            | 869            | 17      | 128            | 60             | -1      | 351            | -370           | -9      | -50            | -50            | 8       | 167            | 163            | -13    | 120  | 102   |
| 8       | 392            | -442           | 18 2-10 | 128            | 60             | 1       | 839            | 871            | -8      | -100           | -100           | -7      | -102           | -102           | -17    | 120  | 97    |
| 9       | 252            | 194            | -17     | -2             | 2              | 861     | 908            | -7             | 311     | 315            | -6             | -118    | -118           | -11            | 160    | 100  |       |
| 10      | 613            | 607            | -16     | -22            | 3              | 221     | 270            | -7             | 311     | 315            | -6             | -118    | -118           | -11            | 160    | 100  |       |
| 11      | 109            | -112           | -15     | 167            | -186           | 4       | 372            | 416            | -5      | 296            | 407            | -3      | 296            | -329           | -9     | 144  | -125  |
| 12      | 633            | 635            | -14     | 167            | -186           | 5       | 121            | -134           | -3      | 296            | 407            | -3      | 296            | -329           | -9     | 144  | -125  |
| 13      | 167            | 167            | -13     | 7              | 6              | 148     | 113            | -3             | 89      | 89             | -2             | -98     | -98            | -7             | 100    | 130  |       |
| 14      | 121            | 100            | -12     | 117            | -83            | 8       | 283            | 311            | -2      | 461            | -238           | 0       | -83            | -83            | -6     | 997  | -908  |
| 15      | 117            | -85            | -11     | 357            | -328           | 9       | 458            | 519            | -8      | 560            | -635           | 1       | 341            | -305           | -4     | 180  | 206   |
| 16      | 376            | 301            | -9      | 305            | 327            | 10      | 337            | 225            | -10     | 560            | -635           | 1       | 341            | -305           | -4     | 180  | 206   |
| 17      | 132            | -66            | -8      | 349            | 349            | 11      | 357            | 405            | 2       | 307            | -393           | 17 2-10 | 66             | -51            | -2     | 240  | -487  |
| 18      | 148            | -146           | -6      | 893            | -693           | 12      | 360            | -269           | 3       | 167            | 212            | 3       | 138            | 144            | -2     | 100  | 100   |
| 1       | -17            | -75            | -4      | 734            | 611            | 13      | 109            | -78            | 3       | 167            | -107           | -8      | 144            | -172           | 0      | 1055 | -1085 |
| 2       | -16            | -75            | -4      | 734            | 611            | 14      | 170            | -123           | 3       | 167            | -107           | -8      | 144            | -172           | 0      | 1055 | -1085 |
| 3       | -16            | -75            | -4      | 734            | 611            | 15      | 109            | -78            | 3       | 167            | -107           | -8      | 144            | -172           | 0      | 1055 | -1085 |
| 4       | 415            | 330            | -1      | 388            | 395            | 16 2-18 | 128            | 145            | 8       | 229            | -323           | -3      | 210            | 190            | 3      | 344  | 364   |
| 5       | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 17      | 132            | 100            | 8       | 229            | -323           | -3      | 210            | 190            | 3      | 344  | 364   |
| 6       | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 18      | 214            | 171            | 10      | -11            | -11            | -2      | 199            | -77            | 4      | 500  | -128  |
| 7       | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 19      | 214            | 171            | 11      | -11            | -11            | -2      | 199            | -77            | 4      | 500  | -128  |
| 8       | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 20      | 214            | 171            | 12      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 9       | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 21      | 214            | 171            | 13      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 10      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 22      | 214            | 171            | 14      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 11      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 23      | 214            | 171            | 15      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 12      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 24      | 214            | 171            | 16      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 13      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 25      | 214            | 171            | 17      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 14      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 26      | 214            | 171            | 18      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 15      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 27      | 214            | 171            | 19      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 16      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 28      | 214            | 171            | 20      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 17      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 29      | 214            | 171            | 21      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 18      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 30      | 214            | 171            | 22      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 19      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 31      | 214            | 171            | 23      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 20      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 32      | 214            | 171            | 24      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 21      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 33      | 214            | 171            | 25      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 22      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 34      | 214            | 171            | 26      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 23      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 35      | 214            | 171            | 27      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 24      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 36      | 214            | 171            | 28      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 25      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 37      | 214            | 171            | 29      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 26      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 38      | 214            | 171            | 30      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 27      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 39      | 214            | 171            | 31      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 28      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 40      | 214            | 171            | 32      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 29      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 41      | 214            | 171            | 33      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 30      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 42      | 214            | 171            | 34      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 31      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 43      | 214            | 171            | 35      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 32      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 44      | 214            | 171            | 36      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 33      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 45      | 214            | 171            | 37      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 34      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 46      | 214            | 171            | 38      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 35      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 47      | 214            | 171            | 39      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 36      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 48      | 214            | 171            | 40      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 37      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 49      | 214            | 171            | 41      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 38      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 50      | 214            | 171            | 42      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 39      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 51      | 214            | 171            | 43      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 40      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 52      | 214            | 171            | 44      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 41      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 53      | 214            | 171            | 45      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 42      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 54      | 214            | 171            | 46      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 43      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 55      | 214            | 171            | 47      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 44      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 56      | 214            | 171            | 48      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 45      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 57      | 214            | 171            | 49      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 46      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 58      | 214            | 171            | 50      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 47      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 59      | 214            | 171            | 51      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 48      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 60      | 214            | 171            | 52      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 49      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 61      | 214            | 171            | 53      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 50      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 62      | 214            | 171            | 54      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 51      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 63      | 214            | 171            | 55      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 52      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 64      | 214            | 171            | 56      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 53      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 65      | 214            | 171            | 57      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 54      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 66      | 214            | 171            | 58      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 55      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 67      | 214            | 171            | 59      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 56      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 68      | 214            | 171            | 60      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 57      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 69      | 214            | 171            | 61      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      | 388  | 406   |
| 58      | 365            | 35             | -1      | 388            | 395            | 70      | 214            | 171            | 62      | 194            | 211            | 0       | 144            | -191           | 6      |      |       |

Table 2 (Continued)

[illegible]

Table 2 (Continued)

| h k l   | $F_o$ | $F_c$ | h k l  | $F_o$ | $F_c$ | h k l   | $F_o$ | $F_c$ | h k l   | $F_o$ | $F_c$ | h k l  | $F_o$ | $F_c$ | h k l  | $F_o$ | $F_c$ |
|---------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 1 5 15  | -     | -86   | 5 5-18 | 356   | -330  | 8 5 -3  | -     | -279  | 13 5 -8 | -     | -155  | 3 6 1  | 358   | -329  | 7 6 3  | -     | -17   |
| 16      | 342   | 291   | -11    | -     | -82   | -       | -26   | -     | -       | -     | -     | 2      | 3     | -119  | 3      | 295   | 317   |
| 2 5-17  | 94    | -92   | -10    | 370   | -375  | -1      | -142  | -     | -       | -     | -     | 3      | -     | 119   | 3      | 295   | 317   |
| -16     | -69   | -     | -9     | -     | -123  | 0       | -     | -128  | -       | -     | -     | 4      | -     | 121   | 3      | 296   | 316   |
| -15 254 | -821  | -     | -8     | -     | -162  | 1       | 537   | -441  | -       | -     | -     | 4      | 182   | -153  | 8 6-12 | 150   | -179  |
| -13     | -26   | -     | -6     | -     | -90   | 2       | -     | 194   | -       | -     | -     | 5      | 198   | 216   | -      | -11   | 255   |
| -12     | -     | -     | -5     | -     | -147  | 3       | 249   | -223  | -       | -     | -     | 6      | 273   | -303  | -10    | 245   | -230  |
| -10     | -78   | -     | -3     | 207   | 218   | 4       | -     | 41    | -1      | -     | -     | 7      | -     | 24    | -      | -9    | -     |
| 1 309   | 261   | -     | -2     | 202   | 251   | 5       | -     | 35    | 0       | -     | -     | 8      | -     | 74    | -      | -3    | -25   |
| -10     | -4    | -     | -1     | 187   | 343   | 6       | -     | 113   | 1       | -     | -     | 9      | 123   | -     | 7      | 128   | -145  |
| -9      | 396   | 82    | -      | -154  | -     | 7       | -     | 23    | 2       | 148   | 306   | 4 6-12 | 117   | 85    | -      | 6     | 259   |
| -7      | -     | -     | -      | 409   | -     | 8       | -     | 108   | 3       | 145   | -255  | 5      | 180   | 180   | -      | 5     | 475   |
| -7      | -     | -     | 0      | 187   | 358   | 9       | -     | 12    | 4       | 15    | -2    | -      | -     | -65   | -      | -3    | -40   |
| -1      | -     | -     | 1      | 205   | 10    | -       | -     | 47    | 5       | 16    | -6    | 34     | 57    | -     | 9      | 475   | 441   |
| 3 222   | 165   | -     | 3      | 705   | 689   | 11      | 202   | 190   | 0 6 1   | 91    | -112  | -      | -     | -     | -      | 2     | 128   |
| -4      | 309   | -181  | 3      | 148   | 156   | 9 5 -6  | 249   | 358   | 0 6 1   | 91    | -112  | -      | -     | -     | -      | 1     | 128   |
| -1      | 559   | 717   | 4      | -     | -108  | -       | -     | 46    | 2       | 128   | 139   | -      | -     | -     | -      | 0     | 401   |
| -2      | 134   | -924  | 5      | -     | -48   | -4      | -     | -165  | 3       | 75    | 62    | -      | -     | -     | -      | 2     | 556   |
| -1      | 161   | 340   | 6      | -     | -66   | -5      | -     | -260  | 4       | 470   | 449   | -      | -     | -     | -      | 3     | -128  |
| 0 282   | 322   | -     | 7      | 249   | -202  | -2      | 349   | -454  | 5       | 470   | 449   | -      | -     | -     | -      | 4     | 364   |
| 1       | 283   | -465  | 8      | 476   | 437   | -1      | -     | -211  | 6       | -     | -     | -      | -     | -     | -      | 5     | 128   |
| 2       | 148   | 158   | 9      | -     | -77   | -       | -     | 147   | 7       | 148   | 203   | -      | -     | -     | -      | 6     | 216   |
| 3       | 161   | 167   | 10     | -     | -144  | 1       | -     | -141  | 8       | 176   | 167   | -      | -     | -     | -      | 7     | 335   |
| 4       | 175   | -101  | 11     | -     | -93   | 2       | -     | -104  | 9       | -     | -     | -      | -     | -     | -      | 8     | 160   |
| 5       | 134   | -69   | 12     | 389   | -355  | 3       | 370   | 303   | 10      | 182   | -171  | -      | -     | -     | -      | 9     | 147   |
| 6       | 1     | -     | 13     | 362   | -209  | 4       | 315   | -253  | 11      | 203   | -845  | -      | -     | -     | -      | 10    | 117   |
| 7       | 751   | -583  | 14     | 807   | -178  | 5       | 175   | 178   | 12      | 203   | -845  | -      | -     | -     | -      | 11    | 347   |
| 8       | 161   | 175   | 6 5-14 | 275   | -173  | 6       | 249   | -211  | 13      | 160   | 149   | -      | -     | -     | -      | 12    | 288   |
| 9       | 175   | -189  | -13    | -241  | -     | 7       | -     | -107  | 14      | 177   | -     | -      | -     | -     | -      | 13    | 395   |
| 3 5-15  | 254   | 112   | -12    | -147  | -     | 8       | -     | 42    | 1 6-12  | 177   | -     | -      | -     | -     | -      | 14    | 347   |
| -14     | -     | -     | -11    | -196  | -     | 9       | -     | 105   | 2       | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 15    | 255   |
| -13     | -     | -     | -10    | -156  | -     | 10      | 148   | 119   | 3       | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 16    | 128   |
| -12     | -     | -     | -9     | -177  | -     | 11      | 134   | 177   | 4       | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 17    | 347   |
| -11     | -     | -     | -8     | -118  | -     | 12      | 370   | 143   | 5       | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 18    | 288   |
| -10     | -     | -     | -7     | 531   | -665  | 13      | -     | -222  | 6       | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 19    | 347   |
| -9      | -     | -     | -6     | -     | -108  | -7      | -     | -147  | 7       | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 20    | 288   |
| -8      | 329   | 517   | -5     | -     | -186  | -8      | -     | 253   | 8       | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 21    | 347   |
| -7      | 409   | 408   | -4     | -     | -101  | -9      | -     | -122  | 9       | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 22    | 288   |
| -6      | 249   | 51    | -3     | -     | -78   | -10     | -     | -83   | 10      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 23    | 347   |
| -5      | 187   | 256   | -2     | 396   | 499   | -11     | -     | -376  | 11      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 24    | 288   |
| -4      | 175   | 324   | -1     | -     | -13   | -12     | -     | -114  | 12      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 25    | 347   |
| -3      | 249   | 51    | 0      | 289   | 378   | -13     | -     | -96   | 13      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 26    | 288   |
| -2      | 882   | 155   | 1      | -     | -90   | -14     | -     | -29   | 14      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 27    | 347   |
| 0       | 657   | 527   | 2      | -     | -45   | -15     | -     | -254  | 15      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 28    | 288   |
| 1       | 254   | -827  | 3      | 222   | 141   | 11 5-13 | 294   | 180   | 16      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 29    | 347   |
| 2       | 362   | 383   | 4      | -     | -141  | -16     | -     | -19   | 17      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 30    | 288   |
| 3       | 207   | -247  | 5      | 537   | 625   | -17     | -     | -95   | 18      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 31    | 347   |
| 4       | 503   | -567  | 6      | 254   | -     | -18     | -     | -143  | 19      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 32    | 288   |
| 5       | 249   | -201  | 7      | -     | -25   | -19     | -     | -8    | 20      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 33    | 347   |
| 6       | 386   | -364  | 8      | 349   | -205  | -20     | -     | -27   | 21      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 34    | 288   |
| 7       | 469   | -418  | 9      | -     | -79   | -21     | -     | -362  | 22      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 35    | 347   |
| 8       | -     | -     | 10     | -     | -11   | -22     | -     | -135  | 23      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 36    | 288   |
| 9       | -     | -     | 11     | -     | -12   | -23     | -     | -25   | 24      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 37    | 347   |
| 10      | -     | -     | 12     | -     | -13   | -24     | -     | -2    | 25      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 38    | 288   |
| 11      | 362   | -277  | 13     | -     | -14   | -25     | -     | -83   | 26      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 39    | 347   |
| 12      | 395   | -189  | 14     | -     | -15   | -26     | -     | -85   | 27      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 40    | 288   |
| 13      | 895   | -278  | 15     | -     | -16   | -27     | -     | -198  | 28      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 41    | 347   |
| 14      | -     | -     | 16     | -     | -17   | -28     | -     | -254  | 29      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 42    | 288   |
| 15      | 429   | 341   | 17     | -     | -18   | -29     | -     | -8    | 30      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 43    | 347   |
| 16      | -     | -     | 18     | -     | -19   | -30     | -     | -175  | 31      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 44    | 288   |
| 17      | -     | -     | 19     | -     | -20   | -31     | -     | -12   | 32      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 45    | 347   |
| 18      | -     | -     | 20     | -     | -21   | -32     | -     | -12   | 33      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 46    | 288   |
| 19      | -     | -     | 21     | -     | -22   | -33     | -     | -109  | 34      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 47    | 347   |
| 20      | -     | -     | 22     | -     | -23   | -34     | -     | -109  | 35      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 48    | 288   |
| 21      | -     | -     | 23     | -     | -24   | -35     | -     | -109  | 36      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 49    | 347   |
| 22      | -     | -     | 24     | -     | -25   | -36     | -     | -109  | 37      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 50    | 288   |
| 23      | -     | -     | 25     | -     | -26   | -37     | -     | -109  | 38      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 51    | 347   |
| 24      | -     | -     | 26     | -     | -27   | -38     | -     | -109  | 39      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 52    | 288   |
| 25      | -     | -     | 27     | -     | -28   | -39     | -     | -109  | 40      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 53    | 347   |
| 26      | -     | -     | 28     | -     | -29   | -40     | -     | -109  | 41      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 54    | 288   |
| 27      | -     | -     | 29     | -     | -30   | -41     | -     | -109  | 42      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 55    | 347   |
| 28      | -     | -     | 30     | -     | -31   | -42     | -     | -109  | 43      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 56    | 288   |
| 29      | -     | -     | 31     | -     | -32   | -43     | -     | -109  | 44      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 57    | 347   |
| 30      | -     | -     | 32     | -     | -33   | -44     | -     | -109  | 45      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 58    | 288   |
| 31      | -     | -     | 33     | -     | -34   | -45     | -     | -109  | 46      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 59    | 347   |
| 32      | -     | -     | 34     | -     | -35   | -46     | -     | -109  | 47      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 60    | 288   |
| 33      | -     | -     | 35     | -     | -36   | -47     | -     | -109  | 48      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 61    | 347   |
| 34      | -     | -     | 36     | -     | -37   | -48     | -     | -109  | 49      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 62    | 288   |
| 35      | -     | -     | 37     | -     | -38   | -49     | -     | -109  | 50      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 63    | 347   |
| 36      | -     | -     | 38     | -     | -39   | -50     | -     | -109  | 51      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 64    | 288   |
| 37      | -     | -     | 39     | -     | -40   | -51     | -     | -109  | 52      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 65    | 347   |
| 38      | -     | -     | 40     | -     | -41   | -52     | -     | -109  | 53      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 66    | 288   |
| 39      | -     | -     | 41     | -     | -42   | -53     | -     | -109  | 54      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 67    | 347   |
| 40      | -     | -     | 42     | -     | -43   | -54     | -     | -109  | 55      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 68    | 288   |
| 41      | -     | -     | 43     | -     | -44   | -55     | -     | -109  | 56      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 69    | 347   |
| 42      | -     | -     | 44     | -     | -45   | -56     | -     | -109  | 57      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 70    | 288   |
| 43      | -     | -     | 45     | -     | -46   | -57     | -     | -109  | 58      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 71    | 347   |
| 44      | -     | -     | 46     | -     | -47   | -58     | -     | -109  | 59      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 72    | 288   |
| 45      | -     | -     | 47     | -     | -48   | -59     | -     | -109  | 60      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 73    | 347   |
| 46      | -     | -     | 48     | -     | -49   | -60     | -     | -109  | 61      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 74    | 288   |
| 47      | -     | -     | 49     | -     | -50   | -61     | -     | -109  | 62      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 75    | 347   |
| 48      | -     | -     | 50     | -     | -51   | -62     | -     | -109  | 63      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 76    | 288   |
| 49      | -     | -     | 51     | -     | -52   | -63     | -     | -109  | 64      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 77    | 347   |
| 50      | -     | -     | 52     | -     | -53   | -64     | -     | -109  | 65      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 78    | 288   |
| 51      | -     | -     | 53     | -     | -54   | -65     | -     | -109  | 66      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 79    | 347   |
| 52      | -     | -     | 54     | -     | -55   | -66     | -     | -109  | 67      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 80    | 288   |
| 53      | -     | -     | 55     | -     | -56   | -67     | -     | -109  | 68      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 81    | 347   |
| 54      | -     | -     | 56     | -     | -57   | -68     | -     | -109  | 69      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 82    | 288   |
| 55      | -     | -     | 57     | -     | -58   | -69     | -     | -109  | 70      | 136   | 149   | -      | -     | -     | -      | 83    | 347   |
| 56      | -     | -     | 58     | -     | -59   |         |       |       |         |       |       |        |       |       |        |       |       |

The individual isotropic temperature factors were about  $2.75 \text{ \AA}^2$  for the copper atoms and  $2.95 \text{ \AA}^2$  for the light atoms. The final  $R$  factor was 13.2%. The observed and calculated  $F$  values are compared in Table 2.

### Description of the structure

The existence of two non-equivalent copper complexes in the unit cell complicates the description of the structure. The non-equivalence is not confined to the crystallographic positions, but correspond to

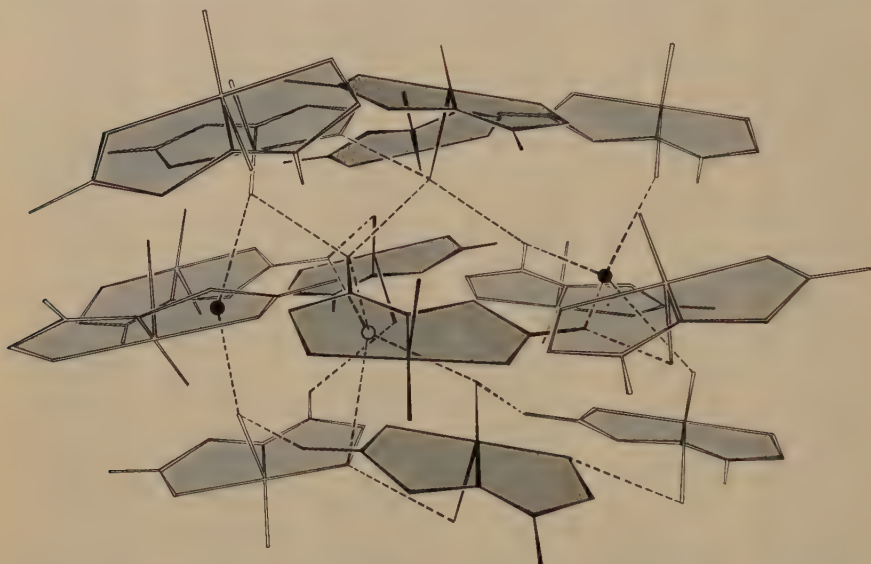


Fig. 1. A general view of the packing of the molecules. The dashed lines are hydrogen bonds

actual chemical differences. It is necessary, therefore, to describe both complexes in detail; for simplicity in the following description the molecules are designated "white" and "black", the names being correlated to the colour of the atoms in the figures.

Although a model of the structure has been built, it has not been found possible to give a really informative representation of the whole structure in a single diagram. One attempt is shown in Fig. 1. For clarity, however, a series of diagrams has been provided, each of which shows the part of the structure relevant to a section of the text in which one type of bond is discussed. Reference can, however, be made to Fig. 1 in order to obtain a picture of how the different chemical interactions are coupled together.



The chemical interactions can be divided into three types: copper(II)ion—ligand bonds, covalent bonds within the chelate molecules and hydrogen bonds between water molecules and the chelate molecules. The above-mentioned chemical differences between the "white" and "black" molecules are found among the hydrogen bonds; they do not have much effect on the bonds within the chelate molecules which for most purposes can be averaged in comparisons with other compounds.

For convenience in describing the structure a nomenclature will be introduced to distinguish between different atoms and bonds. In this respect the meanings of "amino nitrogen" and "peptide nitrogen" are obvious, as are "amide carbonyl oxygen" and "carboxylic carbonyl oxygen". The concept of the "peptide bond" is also well known. The terms "strongly" or "loosely bound water molecules" and "free water molecules" are defined below. Finally, all atoms in the detailed figures will be numbered in accordance with Table 1. In Table 3 all bond lengths are given, together with their standard deviations.

Table 3. *Bond lengths and their standard deviations*  
(Subscript *w* = white, *b* = black molecule)

| Bond                               | Distance | $\sigma$ | Bond                               | Distance | $\sigma$ |
|------------------------------------|----------|----------|------------------------------------|----------|----------|
| <i>Bonds in Fig. 2a</i>            |          |          |                                    |          |          |
| $\text{Cu}_w\text{—N}_w$           | 2.018 Å  | 0.012 Å  | $\text{Cu}_b\text{—N}_b$           | 2.045 Å  | 0.010 Å  |
| $\text{Cu}_w\text{—N}'_w$          | 1.867    | 0.010    | $\text{Cu}_b\text{—N}'_b$          | 1.880    | 0.010    |
| $\text{Cu}_w\text{—O}''_w$         | 1.971    | 0.009    | $\text{Cu}_b\text{—O}''_b$         | 1.988    | 0.008    |
| $\text{Cu}_w\text{—O}_{1w}$        | 1.965    | 0.009    | $\text{Cu}_b\text{—O}_{1b}$        | 1.987    | 0.009    |
| $\text{Cu}_w\text{—O}_{2w}$        | 2.393    | 0.011    | $\text{Cu}_b\text{—O}_{2b}$        | 2.297    | 0.010    |
| $\text{N}_w\text{—C}_{\alpha w}$   | 1.509    | 0.018    | $\text{N}_b\text{—C}_{\alpha b}$   | 1.470    | 0.021    |
| $\text{C}_{\alpha w}\text{—C}_w$   | 1.528    | 0.016    | $\text{C}_{\alpha b}\text{—C}_b$   | 1.530    | 0.018    |
| $\text{C}_w\text{—O}_w$            | 1.264    | 0.016    | $\text{C}_b\text{—O}_b$            | 1.277    | 0.014    |
| $\text{C}'_w\text{—N}'_w$          | 1.277    | 0.016    | $\text{C}_b\text{—N}'_b$           | 1.275    | 0.014    |
| $\text{N}'_w\text{—C}'_{\alpha w}$ | 1.495    | 0.016    | $\text{N}'_b\text{—C}'_{\alpha b}$ | 1.485    | 0.018    |
| $\text{C}'_{\alpha w}\text{—C}'_w$ | 1.541    | 0.018    | $\text{C}'_{\alpha b}\text{—C}'_b$ | 1.513    | 0.019    |
| $\text{C}'_w\text{—O}'_w$          | 1.237    | 0.014    | $\text{C}'_b\text{—O}'_b$          | 1.261    | 0.014    |
| $\text{C}'_w\text{—O}''_w$         | 1.253    | 0.015    | $\text{C}'_b\text{—O}''_b$         | 1.269    | 0.014    |
| <i>Bonds in Fig. 3</i>             |          |          | <i>Bonds in Fig. 4</i>             |          |          |
| $\text{O}_w\text{—O}_{2b}$         | 2.750    | 0.014    | $\text{O}_b\text{—O}_{2b}$         | 2.848    | 0.014    |
| $\text{O}_w\text{—O}_{3b}$         | 2.701    | 0.014    | $\text{O}_b\text{—O}_{1w}$         | 2.658    | 0.013    |
| $\text{O}_w\text{—C}_w$            | 1.264    | 0.016    | $\text{O}_b\text{—O}_{3w}$         | 2.870    | 0.014    |
|                                    |          |          | $\text{O}_b\text{—C}_b$            | 1.277    | 0.014    |

Table 3 (Continued)

| Bond                    | Distance | $\sigma$ | Bond                    | Distance | $\sigma$ |
|-------------------------|----------|----------|-------------------------|----------|----------|
| <i>Bonds in Fig. 5</i>  |          |          | <i>Bonds in Fig. 6</i>  |          |          |
| $O'_w-O_{1b}$           | 2.717    | 0.013    | $O'_b-O_{2w}$           | 2.805    | 0.015    |
| $O'_w-O_{3w}$           | 2.784    | 0.014    | $O'_b-O_{3b}$           | 2.715    | 0.013    |
| $O'_w-C'_w$             | 1.237    | 0.014    | $O'_b-C'_b$             | 1.261    | 0.014    |
| <i>Bonds in Fig. 7</i>  |          |          | <i>Bonds in Fig. 8</i>  |          |          |
| $N_w-O_{2b}$            | 3.060    | 0.015    | $N_b-O_{2w}$            | 3.135    | 0.014    |
| $N_w-O_{3w}$            | 3.092    | 0.021    |                         |          |          |
| <i>Bonds in Fig. 9</i>  |          |          | <i>Bonds in Fig. 10</i> |          |          |
| $O'_{1w}-O'_b$          | 2.658    | 0.013    | $O_{1b}-O'_w$           | 2.717    | 0.013    |
| $O_{1w}-O_{3b}$         | 2.690    | 0.014    | $O_{1b}-O_{3w}$         | 2.722    | 0.014    |
| $O_{1w}-Cu_w$           | 1.965    | 0.009    | $O_{1b}-Cu_b$           | 1.987    | 0.009    |
| <i>Bonds in Fig. 11</i> |          |          | <i>Bonds in Fig. 12</i> |          |          |
| $O_{2w}-N_b$            | 3.135    | 0.014    | $O_{2b}-N_w$            | 3.060    | 0.015    |
| $O_{2w}-O'_b$           | 2.961    | 0.016    | $O_{2b}-O_w$            | 2.750    | 0.014    |
| $O_{2w}-O_{3b}$         | 2.805    | 0.015    | $O_{2b}-O_b$            | 2.848    | 0.014    |
| $O_{2w}-Cu_w$           | 2.393    | 0.011    | $O_{2b}-Cu_b$           | 2.297    | 0.010    |
| <i>Bonds in Fig. 13</i> |          |          | <i>Bonds in Fig. 14</i> |          |          |
| $O_{3w}-N_w$            | 3.092    | 0.021    | $O_{3b}-O_w$            | 2.701    | 0.014    |
| $O_{3w}-O'_w$           | 2.784    | 0.014    | $O_{3b}-O_{1w}$         | 2.690    | 0.014    |
| $O_{3w}-O_b$            | 2.870    | 0.014    | $O_{3b}-O_{2w}$         | 2.961    | 0.016    |
| $O_{3w}-O_{1b}$         | 2.722    | 0.014    | $O_{3b}-O'_b$           | 2.715    | 0.013    |
| <i>Bonds in Fig. 15</i> |          |          |                         |          |          |
| $N'_w-C'_{\alpha w}$    | 3.56     | 0.020    | $O_b-C'_b$              | 3.57     | 0.018    |
| $C_w-C'_w$              | 3.81     | 0.020    | $C_b-C'_{\alpha b}$     | 3.54     | 0.019    |
| $C'_{\alpha w}-Cu_w$    | 3.76     | 0.016    | $O'_b-N'_b$             | 3.54     | 0.014    |
| $N'_w-C'_w$             | 3.52     | 0.019    | $C'_b-N'_b$             | 3.57     | 0.019    |
| $O''_w-N'_w$            | 3.51     | 0.016    | $C'_{\alpha b}-Cu_b$    | 3.58     | 0.015    |

The standard deviations in bond angles were all very nearly the same and of the order of  $1.4^\circ$ .

### Copper(II)ion-ligand bonds

The coordination around the copper(II) ions and the corresponding bond lengths and bond angles are shown in Fig. 2*a* and *b*. Within the planar square coordination obtained by double chelate

ring formation and water addition, the bond lengths in the "white" and "black" molecules are identical within the limits of error and the average values of the bond lengths are Cu—N(amino) 2.03 Å, Cu—N(peptide) 1.87 Å, Cu—O(carboxylic) 1.98 Å and Cu—O(H<sub>2</sub>O) 1.98 Å.

In both chelate molecules the bond angles around copper(II) show the same trend in their deviations from regular coordinations; the bond angles within the chelate rings are smaller than 90° and the bond angles including the water molecule larger than 90°.

Another water molecule occurs perpendicular to the plane of square coordination; in this case the bond lengths are greater: 2.39 Å (white) and 2.30 Å (black). We shall refer to these as loosely bound water molecules, in order to distinguish them from the strongly bound water molecules in the planar coordination.

The square coordination around each copper atom is actually somewhat distorted from perfect planarity such that the copper atoms are moved towards the loosely bound water molecules. The same effect is found in both black and white molecules, the bond angles being H<sub>2</sub>O—Cu—N 167.1° (white) and 163.1° (black) and NH<sub>2</sub>—Cu—O 161.8° and 163.4° respectively (Fig. 15).

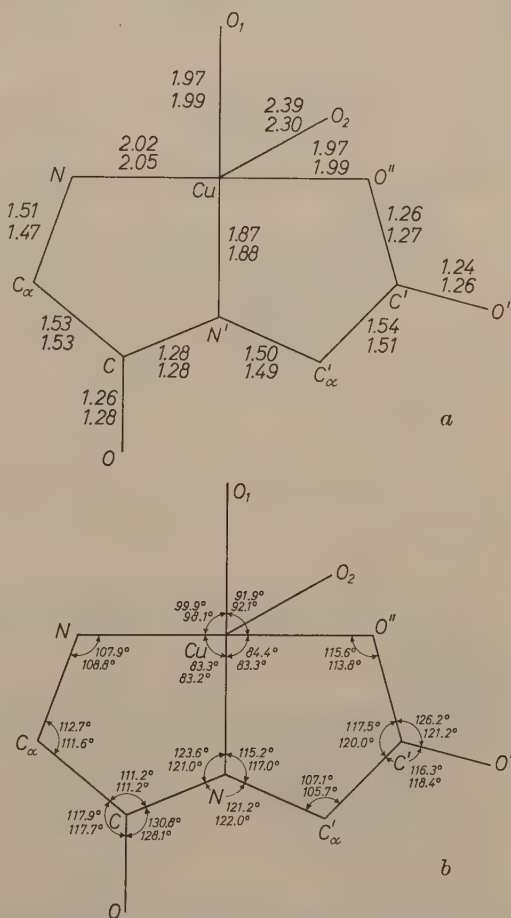


Fig. 2 *a* and *b*. The coordination around the copper(II) ions. In *a*, the bond distances and in *b*, the bond angles are given for both the independent molecules

## Covalent bonds

The averaged bond lengths of the white and black molecules in Tables 4, 5 and 6 are compared with the values reported in  $\beta$ -glycylglycine<sup>8</sup>(I) and  $\alpha$ -glycylglycine(II), as far as they are known<sup>4</sup>; finally, the averaged values in a number of peptide structures (taken from a survey by HAHN<sup>9</sup>) (III) are given.

The following covalent bonds are present in the chelate molecules: C—O bonds (three types), C—N bonds (three types) and C—C bonds (two types). We will consider them in the above order.

Table 4. C—O bond lengths

|  | This compound | I      | II     | III         |
|--|---------------|--------|--------|-------------|
| Amide carbonyl bond                    | 1.27 Å        | 1.23 Å | 1.24 Å | 1.23—1.24 Å |
| Carboxylic carbonyl (bonded to copper) | 1.26          | 1.27   | —      | 1.26        |
| (nonbonded)                            | 1.25          | 1.21   | —      | 1.23        |

I =  $\beta$ -glycylglycine; II =  $\alpha$ -glycylglycine; III = average value for a number of peptides.

In Table 4 the average values of the three types of C—O bonds (Fig. 2a) are compared with the corresponding values in some other compounds.

Table 5. C—N bond lengths

|               | This compound | I      | II     | III         |
|---------------|---------------|--------|--------|-------------|
| Peptide bond  | 1.28 Å        | 1.29 Å | 1.32 Å | 1.32—1.33 Å |
| Adjacent bond | 1.49          | 1.48   | 1.47   | 1.47        |
| Terminal bond | 1.49          | 1.51   | —      | 1.49        |

I =  $\beta$ -glycylglycine; II =  $\alpha$ -glycylglycine; III = average value for a number of peptides.

In Table 5 the average values of the three types of C—N bonds (Fig. 2a) are compared with the corresponding values in some other compounds.

<sup>8</sup> E. W. HUGHES and W. J. MOORE, The crystal structure of  $\beta$ -glycylglycine. J. Am. Chem. Soc. **71** (1949) 2618—2623.

<sup>9</sup> TH. HAHN, Structural characteristics of amino acids and carboxylic acids. Z. Kristallogr. **109** (1957) 438—466.



Table 6. C—C bond lengths

|                            | This compound | I      | II     | III    |
|----------------------------|---------------|--------|--------|--------|
| C—C on the amino side      | 1.53 Å        | 1.51 Å | 1.56 Å | 1.49 Å |
| C—C on the carboxylic side | 1.53          | 1.53   | —      | 1.53   |

I =  $\beta$ -glycylglycine; II =  $\alpha$ -glycylglycine; III = average value for a number of peptides.

In Table 6 the average values of the two types of C—C bonds (Fig. 2a) are compared with the corresponding values in some other compounds.

The molecules are almost planar around the peptide group; the sums of the bond angles for N are  $360.0^\circ$  (both), and for C  $359.9^\circ$  and  $357.0^\circ$ . The corresponding sums for the carboxylic group are  $360.0^\circ$  and  $359.6^\circ$ .

The bond angles (Fig. 2b) do not show great deviations from those found in peptide structures. The largest differences have been observed around the carbon atom of the peptide bond. The average O—C—N bond angle of  $129^\circ$  is larger than in all the peptides studied (varying from  $121^\circ$  to  $125^\circ$ ) and the C—C—N and C—C—O bond angles are accordingly smaller.

The O—C—O bond angles in the white and black molecules are surprisingly different,  $126.2^\circ$  and  $121.2^\circ$ , compared with an average peptide value of  $124^\circ$ .

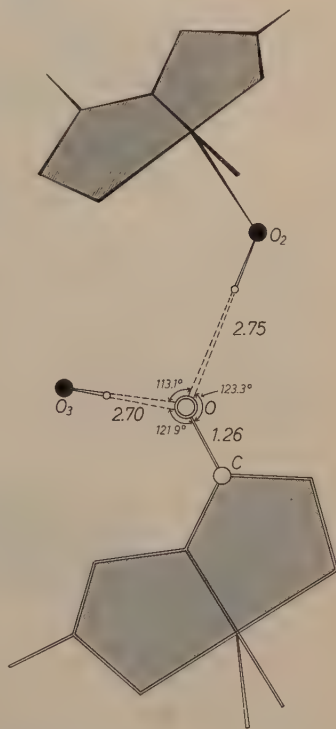


Fig. 3. The surroundings of the amide carbonyl oxygen of the "white" molecule

### Hydrogen bonds

Although the presence of hydrogen bonds in this compound has not been proved by experimental x-ray diffraction technique, their existence can be inferred from observed interatomic distances and the possible distribution of hydrogen atoms. The argument is based on the presence of hydrogen bonds from the free water molecules. However,

for purposes of description it is more convenient to begin the section with a consideration of hydrogen bonds in the chelate molecules.

Two of the atoms bonded to the central copper(II) ions, namely the peptide nitrogen and the carboxylic oxygen, do not form any hydrogen bonds. The coordination around the amide carbonyl oxygen is shown in Figs. 3 and 4. The "white" atom receives two hydrogen

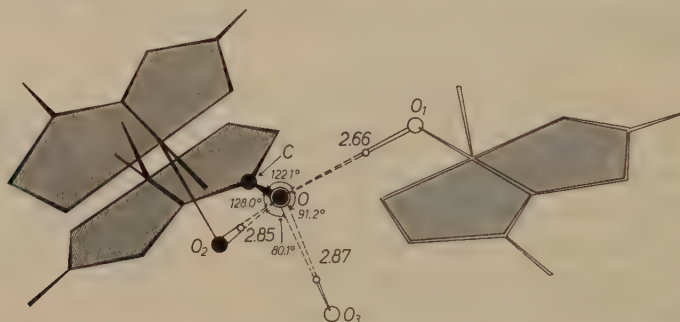


Fig. 4. The surroundings of the amide carbonyl oxygen of the "black" molecule

bonds from one loosely bound water molecule (2.75 Å) and one free water molecule (2.70 Å). The "black" atom receives three hydrogen bonds from one strongly and one loosely bound water molecule (2.66 Å and 2.85 Å) and from one free water molecule (2.87 Å).

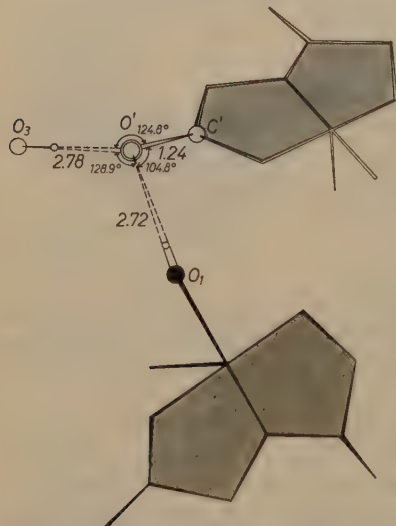


Fig. 5. The surroundings of the carboxylic carbonyl oxygen of the "white" molecule

The carboxylic oxygen atoms are shown in Figs. 5 and 6. Here the "white" atom receives two hydrogen bonds from one strongly bound (2.72 Å) and one free water molecule (2.78 Å) and the "black" atom also receives two hydrogen bonds but from one loosely bound (2.81 Å) and one free water molecule (2.72 Å).

The amino groups bonded to the copper(II) ions also form  $\text{NH} \dots \text{O}$  hydrogen bonds. The coordinations are shown in Figs. 7 and 8. The "white" atom forms two  $\text{NH} \dots \text{O}$  bonds with one loosely bound (3.06 Å) and one free water

molecule (3.09 Å) while the "black" atom forms only one bond with a loosely bound water molecule (3.14 Å). In a number of different amine compounds, the average  $\text{NH} \dots \text{O}$  distance is 3.04 Å (<sup>10</sup>, p. 289).

All three types of water molecules present in the structure are incorporated in the system of hydrogen bonds.

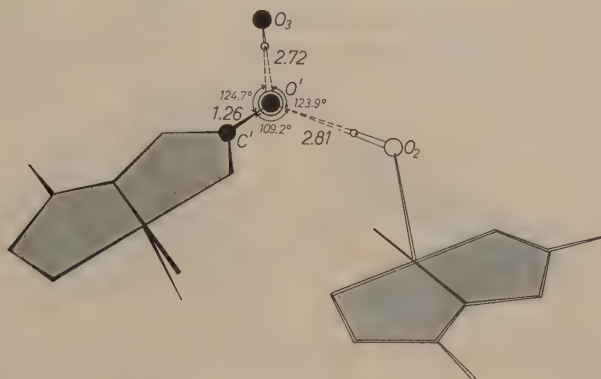


Fig. 6. The surroundings of the carboxylic carbonyl oxygen of the "black" molecule

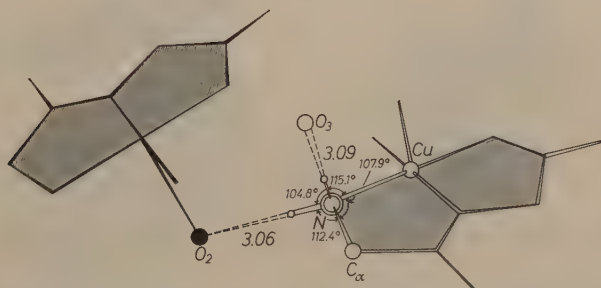


Fig. 7. The surroundings of the amine nitrogen of the "white" molecule

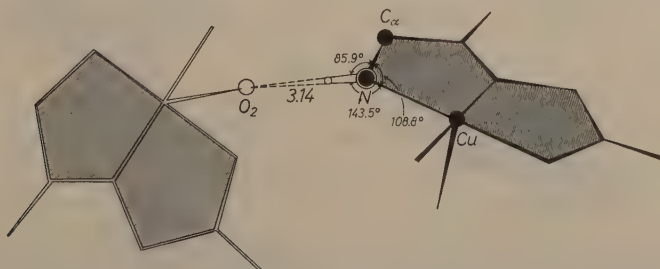


Fig. 8. The surroundings of the amine nitrogen of the "black" molecule

<sup>10</sup> G. C. PIMENTAL and A. L. MCCLELLAN, The hydrogen bond. Freeman and Co., San Francisco and London, 1960.

The strongly bound molecules (Figs.9 and 10) can only form OH . . . O bonds. The two bonds from the "white" molecule are directed to one amide carbonyl oxygen (2.66 Å) and one free water molecule (2.69 Å), and from the "black" molecule to carboxylic oxygen (2.72 Å) and one free water molecule (2.72 Å).

The loosely bound water molecules can still receive hydrogen bonds (Figs.11 and 12) from the amino groups (3.14 Å) and (3.06 Å). They also form two OH . . . O bonds each, the "white" molecule with one

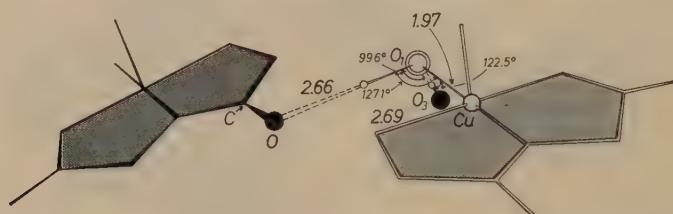


Fig.9. The surroundings of the strongly bound water of the "white" molecule

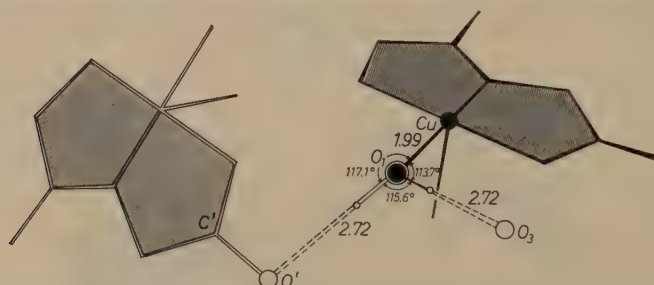


Fig.10. The surroundings of the strongly bound water of the "black" molecule

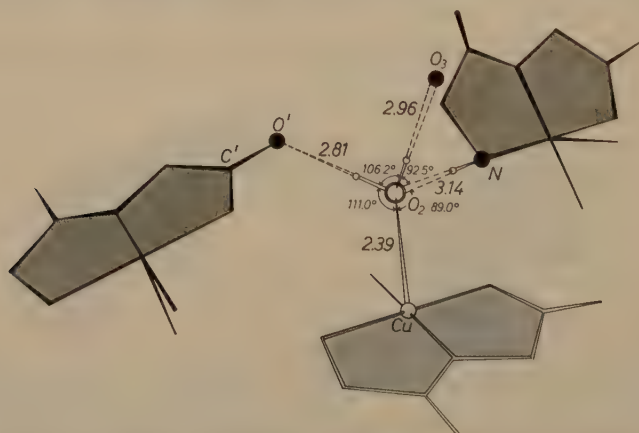


Fig.11. The surroundings of the weakly bound water of the "white" molecule





for the black molecule, there are one strongly and one loosely bound water molecule at 2.69 and 2.96 Å respectively. The positions of the remaining hydrogen atoms and the figures given above follow directly from these assumptions.

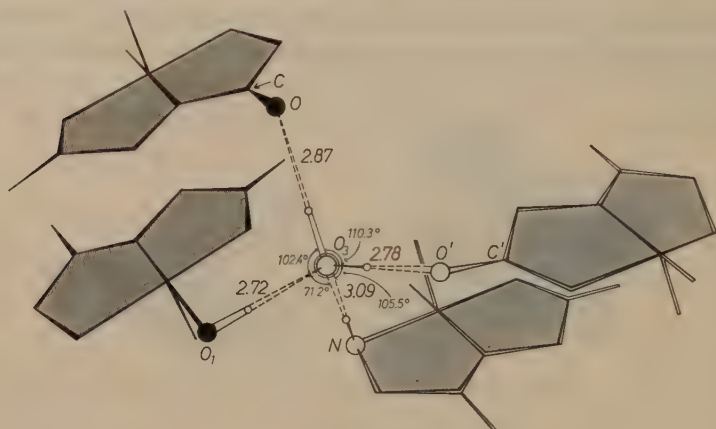


Fig. 13

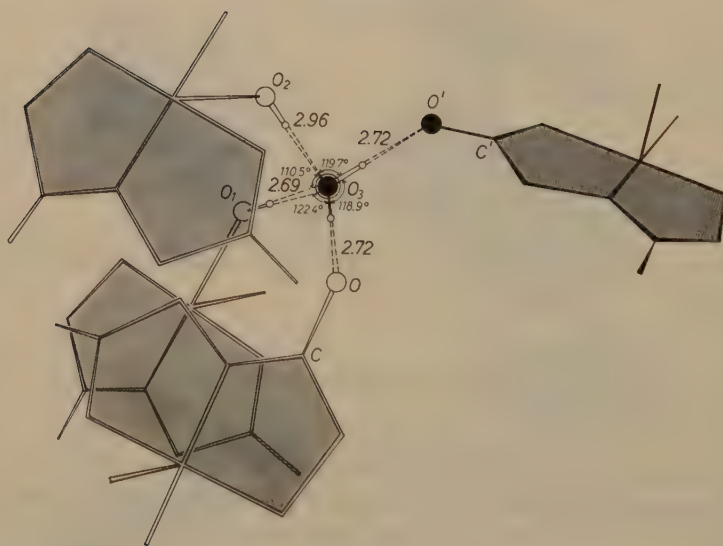


Fig. 14

Fig. 13 and 14. The surroundings of the two "free" water molecules

In Fig. 1 it is possible to see how the hydrogen bond system joins the crystal structure together in three dimensions. Finally the relevant van der Waals distances are shown in Fig. 15.

### Discussion of the structure

It is evident that under the influence of complex formation the dipeptide molecules have changed very little. Neither the bond lengths nor the bond angles show any appreciable alteration. The main differences appear in the dihedral angles of the methylene groups. In the complex these are changed so that the whole chelate molecule with the exception of the hydrogen atoms is planar, while in the dipeptides the terminal amino group is not in the same plane as the

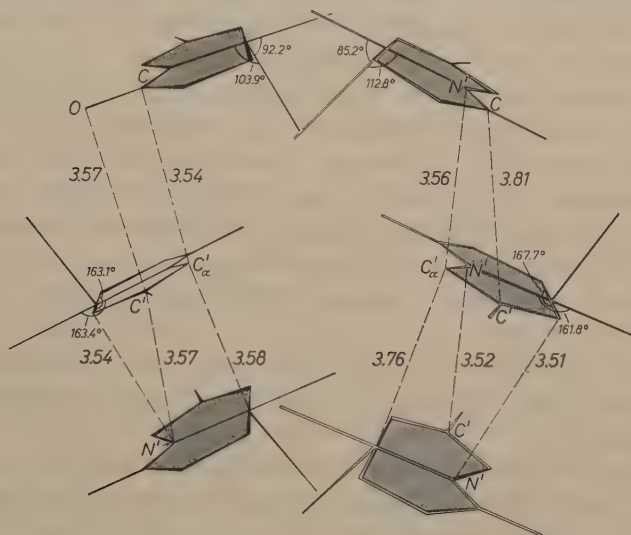


Fig. 15. A general view of the van der Waals contacts

rest of the molecule. No drastic change is observed at the peptide nitrogen arising from the replacement of the hydrogen ion by a copper(II) ion.

### Copper(II)ion-ligand bonds

The most prominent feature is the Cu—N bond to the peptide nitrogen which is much shorter than that to the terminal amino group (1.87 Å compared with 2.03 Å). There are two possible explanations for this difference. It is certain that the peptide nitrogen has a valence state differing from that of the amino nitrogen ( $sp^2$  compared with  $sp^3$  hybridization). BAK<sup>11</sup> has recently published an interesting discussion of the influence of hybridization on the magnitude of atomic radii.

<sup>11</sup> B. BAK and L. HANSEN-NYGAARD, Molecular structure correlations. J. Chem. Physics **33** (1960) 418—422.

There seems to be every reason for believing that this effect should lead to some difference of the above type, although the magnitude is unexpectedly large.

Another explanation is that owing to the dissociation of the hydrogen ion, the peptide nitrogen has a much higher net negative charge than the amino nitrogen. It has recently been suggested<sup>12,13,14</sup> that the strength of a donor-acceptor bond for very similar donor molecules in similar compounds increases with the net negative charge on the donor atom. Very large differences in bond lengths due to this factor have also been observed<sup>15</sup>. It seems likely that this effect is the main reason for the large difference in bond length.

In a complex with biuret<sup>16</sup> the corresponding Cu—N bond lengths, to amide nitrogen with a dissociated hydrogen ion, are 1.93 Å, significantly longer than the value found here but still appreciably shorter than the Cu—N (amino) bonds. The larger value in the biuret complex with four negatively charged nitrogen atoms attached to the copper(II) ion compared with one nitrogen and one oxygen in the present compound is in agreement with the general observation discussed in<sup>12</sup>.

The Cu—N(amino) bond length is similar to the values found in the copper-proline complex<sup>17</sup> and in  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>18</sup> (1.99 Å and 2.05 Å).

The Cu—O bond lengths are similar to those found in the copper-proline complex<sup>17</sup> and in copper(II)acetate<sup>19</sup> (2.03 Å and 1.97 Å).

<sup>12</sup> I. LINDQVIST, A discussion of bond length variations. *Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis* [IV] **17** No. 11, 1960.

<sup>13</sup> I. LINDQVIST and M. ZACKRISSON, On relative donor strengths: A thermochemical study. *Acta Chem. Scand.* **14** (1960) 453—456.

<sup>14</sup> I. LINDQVIST and B. FJELLSTRÖM, Inductive effects on the donor strengths of some oxo compounds. *Acta Chem. Scand.* **14** (1960) 2055—2056.

<sup>15</sup> C.-I. BRÄNDÉN and I. LINDQVIST, The crystal structure of  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{PO}(\text{CH}_3)_3$ . *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 167—174.

<sup>16</sup> H. C. FREEMAN, J. E. W. L. SMITH and J. C. TAYLOR, Crystallographic studies of the biuret reaction. I. Potassium bis-biureto cuprate(II)tetrahydrate,  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{NHCONHCONH})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . *Acta Crystallogr.* **14** (1961) 407—418.

<sup>17</sup> A. M. MATHIESON and H. K. WELSH, The crystal structure of copper proline dihydrate. *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 599—604.

<sup>18</sup> F. MAZZI, The crystal structure of cupric tetrammine sulfate monohydrate,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Acta Crystallogr.* **8** (1955) 137—141.

<sup>19</sup> J. N. VAN NIEKERK and F. R. L. SCHOENING, A new type of copper complex as found in the crystal structure of cupric acetate,  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . *Acta Crystallogr.* **6** (1953) 227—232.



No direct comparison can be made of the Cu—O bond to the loosely bound water molecule. In some structures two further water molecules are added to develop elongated octahedral coordination. The Cu—O bond lengths reported vary from 2.20 Å<sup>19</sup> to 2.59 Å<sup>18</sup>. The deviation from planarity cannot at present be easily investigated.

### Covalent bonds

The following factors seem to be of importance in any discussion of the bond lengths of covalent bonds: the valence states of the atoms (the hybridization), the bond order (important if delocalization of electrons is possible) and inductive effects. It is therefore inadvisable to try to attribute variations of bond lengths to only one of these factors unless it is reasonably safe to assume that by comparison the other two factors alter relatively very little. Thus if the bond angles vary, the change in valence state might be important, and if a donor-acceptor bond is formed the inductive effects of this bond formation must always be considered. Both these factors are sometimes neglected in favour of the variation in bond order without any proof that such an omission is valid. As comparisons must be made between closely related compounds and this structure is the first of its type to be studied, [the copper(II) biuret complex<sup>16</sup> comes closest], we will not elaborate too much upon the data obtained, but a few comments will be made on the manner in which the different factors might have influenced the bond lengths. Future investigations will show whether this discussion is valid.

The fact that the peptide C—N bond (1.28 Å) is appreciably shorter than the other C—N bonds (1.49 Å) is undoubtedly the result of delocalization of the  $\pi$  electrons which, in turn gives rise to a higher bond order. The influence of valence state must be of less importance, since, compared with the other C—N bonds, the difference in length is much greater than that attributable to hybridization changes. It is of special interest to note that the peptide bond is not weakened by the replacement of hydrogen by copper, an assumption which has sometimes been made in biochemical model discussions, although there is neither an experimental nor a theoretical basis for it. (ROSENBERG<sup>20</sup> has discussed this point in some detail.)

---

<sup>20</sup> A. ROSENBERG, The role of metal ions in catalytic action of peptidases. Almquist och Wiksell, Uppsala, 1960.

The other two C—N bonds are of equal length, although one might have expected the bond to the terminal nitrogen ( $sp^3$  hybridization) to be longer than the bond to the peptide nitrogen ( $sp^2$  hybridization). The lower net negative charge on the peptide nitrogen (strong complex formation *and* delocalization) would, however, have an opposite effect on the bond lengths, so that the two effects of differences in hybridization and net charge, seem to balance each other. (See<sup>12</sup>.)

The bond lengths of the C—O bonds are difficult to discuss because they are influenced by another factor, namely the different degree of hydrogen bond formation. It can be observed, however, that the C—O bond adjacent to the peptide bond is surprisingly long.

### Hydrogen bonds

The factors which influence the length of a hydrogen bond have recently been discussed by OLOVSSON<sup>21</sup>. The number of hydrogen bonds on each available electron pair seems to be of great importance, but the net charges on the atoms also influence the bond lengths to a considerable extent. As the surroundings of the hydrogen-bonded atoms in this structure are very different, all comparisons of the bond lengths with other similar hydrogen bonds or with these provided by theoretical considerations are very difficult and only one comment will be made.

The oxygen atoms of the three types of water molecules present in this compound form very different bonds, while the OH . . . O bonds are comparable. According to OLOVSSON<sup>21</sup> one would assume that the strengths of the OH . . . O bonds should reflect the degree of electron withdrawal from the oxygen and indirectly from the hydrogen atoms. The average values for the OH . . . O bonds are actually 2.70 Å (strongly bound water molecules), 2.76 Å (free water molecules) and 2.84 Å (loosely bound water molecules).

This suggests that the most extensive withdrawal of electrons is from the strongly bound water molecule. This is to be expected from the formation of a strong donor acceptor bond. The free water molecule is influenced by two O . . . HO bonds (Fig. 13 and 14) and the loosely bound water molecules by a very weak Cu—O bond and a very weak O . . . HN bond (Fig. 11 and 12). Even in this case the order of the bond lengths seems reasonable and a further support for the basic soundness of OLOVSSON's suggestion is obtained.

<sup>21</sup> I. OLOVSSON, A low-temperature study of some simple hydrogen-bonded structures. *Arkiv Kemi* **16** (1960) 437–458.

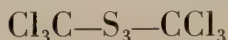
### Acknowledgements

Finally we wish to thank Professor G. HÄGG for all the facilities placed at our disposal, Dr. A. ROSENBERG for supplying us with the crystals and for stimulating discussions and Dr. Y. HERMODSSON for collecting the data.

Thanks are also due to Drs. S. WESTMAN, S. ÅSBRINK and G. BLOMQUIST for the use of their BESK-programmes, to Mr. Å. WIKLUND for computing assistance and to Mr. J. BILLANDER for assistance in preparing the drawings.

The work has been supported financially by the Swedish Natural Science Research Council, whose aid is gratefully acknowledged.

## Die Kristallstruktur des Perchlordimethyltrisulfids



Von H. J. BERTHOLD

Institut für Anorganische Chemie und Kernechemie der Universität Mainz<sup>1</sup>

Mit 11 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 6. September 1961)

### Abstract

The remarkable properties of perchloro-dimethyl-trisulphide  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{S}_3-\text{CCl}_3$  compared with other sulphane derivatives, especially with perfluoro-dimethyl-trisulphide  $\text{F}_3\text{C}-\text{S}_3-\text{CF}_3$ , made it desirable to determine its crystal structure accurately, in order to obtain data on the bonding. Perchloro-dimethyl-trisulphide is monoclinic with lattice constants  $a = 9.338 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.890 \text{ \AA}$ ,  $c = 20.069 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91^\circ 59'$ . There are four molecules in the unit cell; space group  $C_{2h}^5-P2_1/c$ . The structure was solved using the statistical method of ZACHARIASEN to determine the signs as well as with the help of Fourier projections and generalized Fourier projections. The refinement of the atomic coordinates obtained from electron-density maps was made using the method of least squares on an IBM 704 computer.

### Auszug

Die bemerkenswerten Eigenschaften des Perchlordimethyltrisulfids  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{S}_3-\text{CCl}_3$  im Vergleich zu anderen Sulfanderivaten, insbesondere zum Perfluordimethyltrisulfid  $\text{F}_3\text{C}-\text{S}_3-\text{CF}_3$  haben es wünschenswert erscheinen lassen, eine genaue Kristallstrukturanalyse der Verbindung durchzuführen, um auf diese Weise näheres über die Bindungsverhältnisse zu erfahren. Perchlordimethyltrisulfid kristallisiert monoklin mit den Gitterkonstanten  $a = 9,338 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,890 \text{ \AA}$ ,  $c = 20,069 \text{ \AA} \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91^\circ 59'$ . Die Zahl der Molekeln in der Elementarzelle beträgt 4, Raumgruppe ist  $C_{2h}^5 \cdot P2_1/c$ . Die Strukturaufklärung wurde unter Verwendung der statistischen Methode von ZACHARIASEN zur Vorzeichenbestimmung sowie mit Hilfe von Fourier-Projektionen und verallgemeinerten Fourier-Projektionen durchgeführt. Die Verfeinerung der durch Elektronendichtediagramme gewonnenen Atomkoordinaten erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate auf einer IBM 704-Rechenanlage.

<sup>1</sup> Die experimentellen Arbeiten sowie ein großer Teil der Berechnungen wurden während eines Fulbright-Stipendiums in den Laboratorien von Prof. Dr. W. H. ZACHARIASEN, Chicago, ausgeführt.



Im Rahmen von präparativen und ramanspektroskopischen Untersuchungen über organische Sulfanderivate wurden vor einiger Zeit von FEHÉR und BERTHOLD<sup>2</sup> Perchlordimethyldisulfid  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{S}_2-\text{CCl}_3$  und seine höheren Homologen, das Tri- und das Tetrasulfid, untersucht. Die Verbindungen sind beständige, farblose Substanzen und unterscheiden sich dadurch von den normalen Dimethyl- oder Diäthylsulfanen ( $\text{R}-\text{S}_x-\text{R}$ ), die weniger stabil und vom Trisulfid ab gelb gefärbt sind. Es konnte gezeigt werden, daß die Schwefelatome in den Verbindungen kettenförmig aneinander gebunden sind.

Um näheres auch über die Konfiguration sowie über die Bindungsabstände zu erfahren, sollte eine Röntgenstrukturanalyse eines Perchlordimethylsulfans ausgeführt werden. Es wurde hierzu das bei Zimmertemperatur feste Perchlordimethyltrisulfid ausgewählt.

Die Verbindung wurde durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in Perchlormethylmercaptan hergestellt<sup>2</sup>:



Perchlordimethyltrisulfid schmilzt bei  $57,4^\circ$  und besitzt eine Dichte von  $d_4^{20} = 2,004$ . Zur Reinigung wurde die Substanz dreimal im Hochvakuum bei etwa  $50^\circ\text{C}$  sublimiert und zur Gewinnung geeigneter Kristalle aus Methylalkohol umkristallisiert. Aus diesem Lösungsmittel kristallisiert die Verbindung in kleinen farblosen Nadeln.

### Elementarzelle und Raumgruppe

Orientierende Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen führten auf eine monokline Elementarzelle und die Raumgruppe  $C_{2h}^5-P2_1/c$ . Die Zellkonstanten wurden durch Vermessung auf einem von Prof. ZACHARIASEN, Chicago, für Einkristalluntersuchungen umgebauten General Electric XRD Spektrometer bestimmt, sie betragen

$$a = 9,338 \text{ \AA}, \quad b = 5,890 \text{ \AA}, \quad c = 20,069 \text{ \AA} \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad \beta = 91^\circ 59'.$$

In der Zelle befinden sich 4 Molekeln  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{S}_3-\text{CCl}_3$ , deren Atome infolge Fehlens eines Symmetriezentrums in der Molekel sämtlich in allgemeinen Punktlagen sitzen.

### Gewinnung der Intensitätswerte

Die Intensitätsmessungen wurden unter Verwendung von gefilterter  $\text{CuK}$ -Strahlung mittels eines Proportionalzählrohres auf dem oben erwähnten G.E.-Instrument durchgeführt. Von jeder Fläche wurden

<sup>2</sup> F. FEHÉR und H. J. BERTHOLD, Beiträge zur Chemie des Schwefels, XXV. Darstellung höherer Sulfide vom Typ  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{S}_x-\text{CCl}_3$  mit Hilfe von Sulfanen. Chem. Ber. 88 (1955) 1634–1640.

Vorder- und Rückseite getrennt gemessen und der Mittelwert zur weiteren Berechnung verwendet. Zur Intensitätsmessung der Flächen  $h0l$ ,  $h1l$  und  $h2l$  diente eine 3 mm lange Kristallnadel mit einem Querschnitt von  $0,125 \cdot 0,167$  mm. Die Absorptionskorrektur wurde zunächst nach der für zylindrische Kristalle gültigen Methode durchgeführt, wobei ein mittlerer Radius von 0,073 mm angenommen wurde ( $\mu = 186 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Flächen  $h0l$  wurden später einer besseren Absorptionskorrektur unterzogen, wobei ein eigenes graphisches Näherungsverfahren angewandt wurde. Dem Kristall wurde dabei ein elliptischer Querschnitt zugeschrieben und die Korrektur entsprechend Glanzwinkel und Stellung des Kristalls relativ zum Primärstrahl für jede Fläche gesondert ermittelt.

Die Kristalle für die Vermessung der  $0kl$ - und  $hk0$ -Flächen waren aus Nadeln herausgeschnitten worden und besaßen Querschnitte von  $0,116 \cdot 0,103$  mm und  $0,126 \cdot 0,113$  mm. Für die Absorptionskorrektur wurden sie wie sphärische Kristalle mit Mittelwerten von 0,1095 mm ( $0kl$ -Flächen) und 0,1193 mm ( $hk0$ -Flächen) als Durchmesser behandelt und die Tabellen von EVANS und EKSTEIN<sup>3</sup> angewandt.

Die Korrektur für den Lorentz- und Polarisationsfaktor wurde wie üblich durchgeführt. Die bei hohen Glanzwinkeln eintretende  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ -Aufspaltung wurde analytisch berücksichtigt, indem ein aus früheren Messungen von Prof. ZACHARIASEN abgeleiteter, glanzwinkelabhängiger Korrekturfaktor eingeführt wurde.

Die endgültigen Elektronendichte-Projektionen wurden mit Strukturfaktoren ausgeführt, die hinsichtlich sekundärer Extinktion korrigiert waren. Die durch diese Korrektur erzielte Verbesserung ließ erkennen, daß vorwiegend diese Art der Extinktion vorlag.

### Gang der Strukturbestimmung

Sieht man von den 8 leichten Kohlenstoffatomen ab, so enthält die Elementarzelle noch 36 nahezu gleichschwere Atome, Chlor und Schwefel.

Da sich Patterson-Projektionen unter diesen Umständen nicht zur Lösung des Phasenproblems eigneten, wurden mathematische Verfahren herangezogen. Die hierzu erforderliche Überführung der  $F$ -Werte in absolute Einheiten erfolgte nach der Methode von WILSON<sup>4</sup>, die Berechnung der unitären Strukturamplituden in der von HARKER

<sup>3</sup> H. T. EVANS, JR. and MIRIAM G. EKSTEIN, Tables of absorption factors for spherical crystals. *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 540–542.

<sup>4</sup> A. J. C. WILSON, Determination of absolute from relative x-ray intensity data. *Nature* [London] **150** (1942) 152.

und KASPER<sup>5</sup> angegebenen Weise. Wir beschränkten uns zunächst auf  $h0l$ -Reflexe, da wegen der kurzen  $b$ -Achse der Elementarzelle zu erwarten war, daß eine Fourier-Projektion entlang dieser Achse auf die  $ac$ -Ebene die vier Molekeln gut aufgelöst zeigen würde. Die Zahl der beobachteten  $h0l$ -Reflexe betrug 206. Weitere 32 im Bereich des Goniometers gelegene Interferenzen  $h0l$  waren so schwach, daß sie nicht vermessen werden konnten. Bei der Berechnung des Mittelwertes  $\overline{U(h0l)}$  der unitären Strukturamplituden sowie von  $\sigma_{\text{beob.}} = \sqrt{\overline{U(h0l)^2}}$  wurden letztere mit der Hälfte ihres geschätzten Maximalwertes, der mit  $U(h0l) = 0,04$  angenommen wurde, eingesetzt. Es ergab sich  $\overline{U(h0l)} = 0,121$  und  $\sigma(h0l)_{\text{beob.}} = 0,154$ .

Die Durchsicht der  $U(h0l)$ -Werte ergab folgendes Bild: Von den 238 untersuchten Flächen besaß keine eine  $U > 0,50$ , es waren drei  $U > 0,40$  und weitere acht  $U > 0,30$ . 25 Reflexe erreichten den Wert  $1,7 \sigma_{\text{beob.}} = 0,216$ .

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit den von HUGHES<sup>6</sup> angestellten Überlegungen über die Verteilung der  $U$ -Werte überein, wonach bei 238 Reflexen kein Wert die Größe  $3,3 \sigma$  und etwa 24 ( $\approx 10\%$ ) einen Wert von  $1,7 \sigma$  überschreiten sollten. Daß die Verteilung der  $U$ -Werte um Null etwa der normalen Fehlerkurve folgt, ist auch daran zu erkennen, daß das Verhältnis von  $\frac{\overline{U(h0l)}}{\sigma(h0l)}$  mit 0,787 nahe bei dem theoretisch zu erwartenden Wert von 0,798 liegt. HUGHES<sup>6</sup> fand als Mittelwert von drei verschiedenen Verbindungen  $\frac{\overline{U(hkl)}}{\sigma(hkl)} = 0,79$ .

Nachdem die Ergebnisse über Größe und Verteilung der unitären Strukturamplituden vorlagen, wurde versucht, mit Hilfe von Ungleichungen Vorzeichen festzulegen. Dies gelang jedoch wegen der geringen Zahl an genügend großen  $U$ -Werten in keinem einzigen Falle.

ZACHARIASEN<sup>7</sup> gibt an, daß die Methode der Ungleichungen dann zu einer Strukturaufklärung führt, wenn 20% oder mehr der Strukturamplituden ein  $|U| > 0,30$  besitzen. Dies wiederum schließt die Bedingung ein, daß  $\sigma > 0,22$  sein muß.

Im Verlaufe der Strukturaufklärung stellte sich heraus, daß die absolute Basis der  $F$ -Werte und auch der Temperaturparameter  $B$

<sup>5</sup> D. HARKER and J. S. KASPER, Phases of Fourier coefficients directly from crystal diffraction data. *Acta Crystallogr.* **1** (1948) 70–75.

<sup>6</sup> E. W. HUGHES, Limitations of the determination of phases by means of inequalities. *Acta Crystallogr.* **2** (1949) 34–37.

<sup>7</sup> W. H. ZACHARIASEN, A new analytical method for solving complex crystal structures. *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 68–73.

ursprünglich erheblich zu tief angenommen worden waren. Später durchgeführte Neuberechnungen ergaben  $\sigma(h0l)_{\text{beob.}} = 0,20$ . Die zur erfolgreichen Anwendung von Ungleichungen geforderten Bedingungen hinsichtlich der Größe der  $U$ -Werte sind somit im Falle der betrachteten Struktur nicht mehr erfüllt.

Zur Lösung des Phasenproblems wurde die statistische Methode von ZACHARIASEN<sup>7</sup> herangezogen. Als „große“ Strukturamplituden wurden alle diejenigen ausgewählt, deren  $U(h0l) \geq 1,4 \sigma_{\text{beob.}}$  waren. 44  $h0l$ -Flächen entsprachen dieser Bedingung. Das sind 21% der in der [010]-Zone beobachteten Flächen, also genügend viele, um eine Fourier-Projektion mit Aussicht auf Erfolg durchführen zu können.

Die starke Interferenz 706 erhielt zu Beginn der Untersuchung ein positives Vorzeichen. Nach der sukzessiven Einführung von vier Buchstaben war es möglich, alle 44 Flächen in der angelegten Liste unterzubringen. Die hierfür benötigte Zeit betrug etwa 3 Tage. Die Vorzeichen der Reflexe waren jetzt entweder durch +, durch einen Buchstaben oder durch eine Buchstabenkombination ausgedrückt. Jeder der 44 Werte wurde anschließend auf die Häufigkeit seines Vorkommens in der Liste hin untersucht, um das vom statistischen Gesichtspunkt aus betrachtete wahrscheinlichste Vorzeichen festlegen zu können. Entsprechend den vier benötigten Buchstaben erhielt man auf diese Weise 16 Sätze von Vorzeichenkombinationen, von denen der Fall  $a = b = c = d = +1$  ausgeschieden werden konnte, da hierbei alle Strukturamplituden positiv wären. Mit den verbleibenden 15 Vorzeichenkombinationen wurden auf X-RAC zweidimensionale Fourier-Synthesen ausgeführt, wobei aus technischen Gründen nur 39 Strukturamplituden eingesetzt werden konnten. Da die Fourierkoeffizienten für alle 15 Projektionen jeweils die gleichen waren, brauchten nur ihre Vorzeichen den einzelnen Kombinationen entsprechend verändert zu werden. Die Zeitdauer für die Durchführung der 15 Projektionen betrug etwa 3 Stunden.

Die Durchsicht der Elektronendichtediagramme führte schnell zur Auswahl von zwei Projektionen, die 4 Molekeln in der Elementarzelle erkennen ließen. Abb. 1 zeigt eine der beiden Projektionen. Wie sich später herausstellte, besaßen fünf der dieser Synthese zugrunde liegenden 39  $F$ -Werte ein falsches Vorzeichen. Vier von ihnen waren jedoch relativ klein. Die Auswertung der mit statistischen Vorzeichen erhaltenen ersten Projektionen gestattete die rechnerische Festlegung der Vorzeichen von nahezu 70  $F$ -Werten.



Abb.2 zeigt eine mit 37 starken  $F(h0l)$ -Werten (15% der in den Cu-Bereich fallenden Interferenzen) auf X-RAC ausgeführte Projektion. Beide Projektionen lassen nur die schweren Atome Chlor und Schwefel erkennen. Die Kohlenstoffatome sind auch bei später durchgeführten (010)-Projektionen nicht aufgelöst, da sie zu dicht bei den



Abb.1. Projektion auf (010) unter Verwendung von 39  $F(h0l)$ -Werten mit  $U(h0l) \geq 1,4 \sigma_{\text{beob.}}$ . Die Vorzeichen wurden nach der Methode von ZACHARIASEN ermittelt

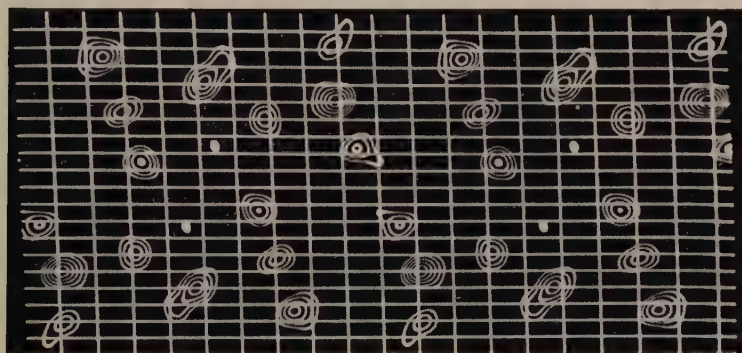


Abb.2. Projektion auf (010) unter Verwendung von 37 starken  $F(h0l)$ -Werten, deren Vorzeichen nach Auswertung der Projektion von Abb.1 berechnet worden waren. (Wegen eines Vergleichs mit Abb.1 siehe die Ausführungen im Text)

Chloratomen  $\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{Cl}_5$  liegen (vgl. Abb.3). Bei einem Vergleich von Abb.1 und Abb.2 ist zu beachten, daß die verwendeten Strukturamplituden in beiden Fällen nicht die gleichen waren. Von den 37 Strukturamplituden waren nur 32 mit den für die Projektion in Abb.1

verwendeten identisch. Die restlichen fünf Strukturamplituden gehörten zu starken Reflexen im niedrigen Glanzwinkelbereich. Die Verbesserung der Projektion in Abb. 2 geht somit teilweise auf die Tatsache zurück, daß die bei dieser Synthese verwendete Zahl an großen Strukturamplituden  $[F(h0l)]$  gegenüber der von Abb. 1 merklich größer

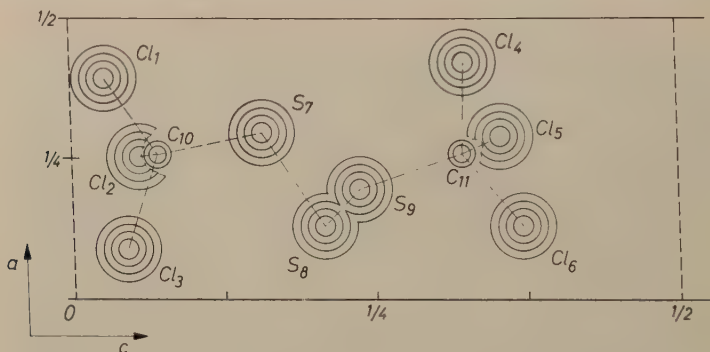


Abb. 3. Schematische Darstellung einer Molekel  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{S}_3-\text{CCl}_3$  in der Projektion auf die  $ac$ -Ebene

ist. Abb. 3 zeigt die schematische Darstellung einer Molekel  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{S}_3-\text{CCl}_3$  in der (010)-Projektion. Nachdem die  $x$ - und  $z$ -Koordinaten der schweren Atome aus verfeinerten Fourier-Projektionen mit genügender Genauigkeit und die Lagen der leichten Kohlenstoffatome durch

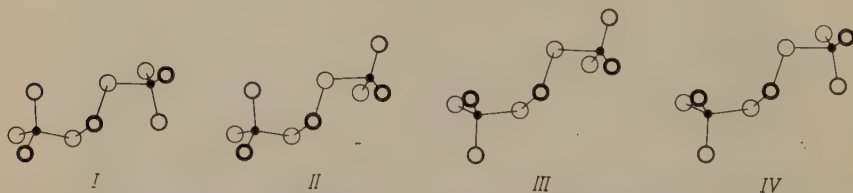


Abb. 4. Konfigurationsmöglichkeiten der  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{S}_3-\text{CCl}_3$ -Molekel, die mit der (010)-Projektion im Einklang stehen

Berechnung annähernd genau ermittelt waren, wurde versucht, der Molekel unter Verwendung von Literaturwerten für die einzelnen Bindungsabstände  $y$ -Koordinaten zuzuordnen. Hierbei zeigte sich, daß vier verschiedene Konfigurationen (Abb. 4) mit der gegebenen Projektion in Einklang gebracht werden konnten, von denen allerdings die Konfigurationen III und IV wegen ungünstiger Winkelbeziehungen weniger wahrscheinlich waren.

Es galt im folgenden, einmal die Höhe  $y$  der Molekel als ganzes über der Projektionsebene zu bestimmen und zum anderen festzustellen, welches Modell das richtige war. Um dies zu erreichen, wurden  $F(0k0)$ -Werte als Funktion der  $y$ -Koordinate des Molekülschwerpunktes für jede der vier Konfigurationen berechnet und in Form von Kurven aufgetragen. Um den starken Einfluß des S-S-Bindungsabstandes zu berücksichtigen, wurde dieser zwischen 2,00 und 2,15 Å in Schritten von 0,02 Å variiert.

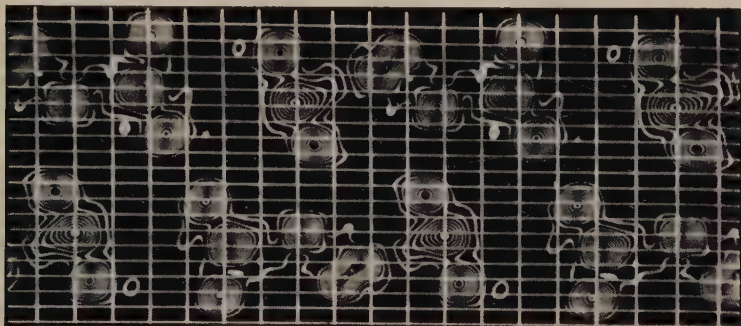


Abb.5. (010)-Projektion mit dem Koordinatennullpunkt in einem Symmetriezentrum

Während es auf Grund der  $F$ -Kurven für Konfiguration III und IV leicht war, festzustellen, daß diese Strukturen nicht in Frage kamen, war es auf diese Weise nicht möglich, zwischen den Konfigurationen I und II zu entscheiden. Es wurden daher zusätzlich  $F(h1l)$ -Werte berechnet. Hierbei ergab sich, daß die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten  $F(h1l)$ -Werten bei Flächen mit  $k + l = 2n + 1$  fast stets wesentlich besser war als bei Flächen mit  $k + l = 2n$ . Dies deutete darauf hin, daß der Koordinatennullpunkt bei der mit statistisch ermittelten Vorzeichen berechneten ursprünglichen (010)-Projektion nicht in einem Symmetriezentrum, sondern im Durchstoßpunkt einer zweizähligen Schraubenachse lag. Entsprechend der Anordnung der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $C_{2h}^5 - P2_1/c$  wurde daher eine Verschiebung des Koordinatennullpunktes um  $\frac{1}{4}c$  vorgenommen. Die Vergrößerung der  $z$ -Koordinaten aller Atome um  $\frac{1}{4}c$  wirkt sich nur auf die Strukturamplituden der Flächen  $h1l$  mit  $k + l = 2n$  aus, wohingegen die Beträge der  $F(h1l)$ -Werte mit  $k + l = 2n + 1$  ungeändert bleiben.

Nachdem die Transformation durchgeführt war, ergaben die Strukturamplitudenberechnungen, daß für die Konfiguration II bessere Übereinstimmung mit den beobachteten  $F$ -Werten erzielt werden konnte, als für die Konfiguration I.

Abb. 5 zeigt eine neu berechnete (010)-Projektion der ganzen Elementarzelle mit dem Koordinatennullpunkt in einem Symmetriezentrum. Die Projektion geht aus den ursprünglich erhaltenen hervor, wenn man bei ihrer Berechnung die Vorzeichen aller Strukturamplituden  $F(h0l)$  mit  $l = 4n + 2$  umkehrt, die mit  $l = 4n$  jedoch unverändert läßt.

Für die Berechnung der letzten (010)-Projektion, bei der nahezu alle beobachteten  $F$ -Werte eingesetzt werden konnten, wurde die Maschine von HOPPE und PANNKE verwendet. Wesentliche Änderungen in den Parameterwerten der Atome traten jedoch nicht ein.

Um die Konfiguration II (Abb. 4) zu stützen, sowie zur Ermittlung besserer  $y$ -Koordinaten wurden als Nächstes verallgemeinerte Fourier-Projektionen in Richtung der  $b$ -Achse auf die  $ac$ -Ebene ausgeführt. Die Synthesen hatten die Form

$$\begin{aligned}\varrho_{(0,K)}(x, z) &= \varrho_0(x, z) + \varrho_K(x, z) \\ &= b \int_0^1 \varrho(xyz) [1 + A_1 \cos 2\pi Ky + B_1 \sin 2\pi Ky] dy. \quad (1)\end{aligned}$$

Die Schreibweise  $\varrho_{(0,K)}(x, z)$  soll andeuten, daß die verallgemeinerte Projektion eine normale Projektion  $\varrho_0(x, z) = \varrho(x, z)$  einschließt. Über die Eigenschaften und Leistungsfähigkeiten dieses Typs von verallgemeinerten Projektionen hat ZACHARIASEN<sup>8</sup> berichtet.

Obwohl die Genauigkeit der durch Modellrechnungen ermittelten  $y$ -Koordinaten nur gering war, konnten doch die Vorzeichen von 60 starken  $F(h1l)$ -Werten mit einiger Sicherheit ermittelt werden. Diese wurden mit 65 starken  $F(h0l)$ -Werten für die Berechnung der verallgemeinerten Projektionen verwendet. Wir setzten  $A_1 = B_1 = \pm 1$

<sup>8</sup> W. H. ZACHARIASEN, The precise structure of orthoboric acid. *Acta Crystallogr.* **7** (1954) 305–310.

—, Crystal chemical studies of the  $5f$ -series of elements. XX. The crystal structure of tri-potassium uranyl fluoride. — XXI. The crystal structure of magnesium orthouranate. *Acta Crystallogr.* **7** (1954) 783–787, 788–791.



und berechneten auf X-RAC die vier verallgemeinerten Projektionen

$$\varrho_{(0,1)}(x, z) = b \int_0^1 \varrho(xyz) [1 \pm \cos 2\pi y \pm \sin 2\pi y] dy \quad (2)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{2}{Ap} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(h0l) \cos 2\pi(hx + lz) \\ &\quad \pm \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{\substack{l=-\infty \\ k+l=2n}}^{\infty} F(h1l) \cos 2\pi(hx + lz) \\ &\quad \mp \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{\substack{l=-\infty \\ k+l=2n+1}}^{\infty} F(h1l) \sin 2\pi(hx + lz). \end{aligned} \quad (3)$$

Gleichzeitig wurde eine normale zweidimensionale Fourier-Synthese  $\varrho_0(x, z)$  mit 65  $F(h0l)$ -Werten berechnet.

Führt man die Abkürzung

$$G(y) = 1 \pm \cos 2\pi y \pm \sin 2\pi y \quad (4)$$

ein, so läßt sich für Gl. (2) schreiben

$$\varrho_{(0,1)}(x, z) = b \int_0^1 \varrho(xyz) G(y) dy \quad (5)$$

und nach Einführung von

$$G_\eta = \frac{1}{y_o - y_u} \int_{y_u}^{y_o} G(y) dy \quad (6)$$

mit sehr guter Annäherung

$$\varrho_{(0,1)}(x, z) = G_\eta b \int_0^1 \varrho(xyz) dy = G_\eta \varrho_0(x, z). \quad (7)$$

$G_\eta$  ist der Mittelwert der zu integrierenden Funktion  $G(y)$  im Ausdehnungsbereich  $y$  des Atoms. Gl. (7) kann zur Bestimmung von  $y$ -Koordinaten dienen, indem man das Verhältnis

$$G_\eta = \frac{\varrho_{(0,1)}(x, z)}{\varrho_{(0)}(x, z)} \quad (8)$$

ermittelt und den entsprechenden  $y$ -Wert aus einer Kurve entnimmt, in der  $G_\eta$  für das gewählte Intervall als Funktion von  $y$  [gemäß Gl. (6)]

aufgetragen ist. Sind mehrere verallgemeinerte Projektionen berechnet worden, so erhält man entsprechend viele Werte für  $y$ , über die in geeigneter Weise gemittelt werden kann. Die Auswertung kann auch mit Hilfe von Gl. (4) vorgenommen werden, wobei man dann dem Quotienten aus Gl. (8) die Bedeutung von  $G_y$  beimißt. Dieses Vorgehen ist zwar nicht so genau, genügt jedoch, wenn die vorliegenden Elektronendichtewerte aus Synthesen stammen, bei denen nur ein Teil der gemessenen Strukturamplituden eingesetzt worden ist, oder wenn die  $G$ -Werte aus anderen Gründen weniger genau sind. Durch sinnvolle Mittelwertbildung kann auch in diesem Falle die Genauigkeit erhöht werden.

Neben der genannten Methode gibt es noch andere Möglichkeiten, die verallgemeinerten Projektionen des hier diskutierten Typs auszuwerten. Durch geeignete Zusammenfassung der Elektronendichtewerte von jeweils zwei Projektionen und Quotientenbildung lassen sich z. B. die Ergebnisse auch in eine Form bringen, die das Argument  $2\pi y$  in der Tangens-Funktion enthält. In diesem Falle ist man vorteilhafterweise von der Einführung eines Integrationsbereiches unabhängig und erhält bei isolierten Atomen genaue  $y$ -Koordinaten<sup>9</sup>. Die Auswertung mit Hilfe von Gl. (8) unter Berücksichtigung von Gl. (6) ist zwar etwas zeitraubender, besitzt jedoch Vorteile, wenn die  $y$ -Koordinaten zweier Atome gesucht werden, die sich in der Projektion teilweise oder vollständig überlappen, und wenn der Anteil der Elektronendichte des jeweils störenden Atoms in keiner der durchgeführten verallgemeinerten Projektionen auf Null kompensiert ist.

Die aus den verallgemeinerten Projektionen abgeleiteten  $y$ -Parameter der schweren Atome bestätigten das Vorliegen der Konfiguration II (Abb. 4), bei der die mittleren Chloratome der beiden  $\text{CCl}_3$ -Gruppen nach oben weisen.

Zur Verbesserung der  $y$ -Parameter wurden nun Projektionen auf (100) (Abb. 6) und auf (001) (Abb. 8) berechnet. Abb. 7 und 9 zeigen die Ergebnisse in schematischer Darstellung. Die allgemein schlechte Auflösung in der Projektion entlang der langen  $c$ -Achse (Abb. 8) rührt

<sup>9</sup> Die Anwendung der Tangens-Funktion ist nicht an die Berechnung der beschriebenen Synthesen gebunden, sondern kann auch bei alleiniger Kenntnis der beiden Synthesen  $\int_0^1 \rho(xyz) \sin 2\pi y \, dy$  und  $\int_0^1 \rho(xyz) \cos 2\pi y \, dy$  benutzt werden. Vgl. J. FRIDRICHSONS and A. McL. MATHIESON, A direct determination of molecular structure: DL-*isocryptopleurine* methiodide. Acta Crystallogr. 8 (1955) 761–772.

neben starken Überlappungen auch daher, daß in dieser Zone nur 60 ( $h k 0$ )-Flächen vermessen werden konnten.

Da die Kohlenstoffatome auch in diesen Projektionen nicht aufgefunden werden konnten, wurden zu ihrer Lokalisierung erneut verallgemeinerte (010)-Projektionen berechnet. Für diese galt es, eine

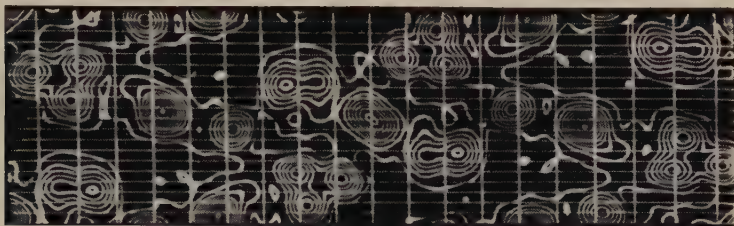


Abb. 6. Projektion auf (100)

solche Form zu wählen, daß die Beiträge der die Kohlenstoffatome  $C_{10}$  und  $C_{11}$  überlappenden Chloratome  $Cl_2$  und  $Cl_5$  (vgl. Abb. 3) nach Möglichkeit eliminiert wurden. Dieser Bedingung entsprach in befriedigender Weise die in Gl. (1) wiedergegebene Synthese für  $K = 1$  und mit  $A_1 = B_1 = +1$ . Um auch die Parameter einiger schwerer

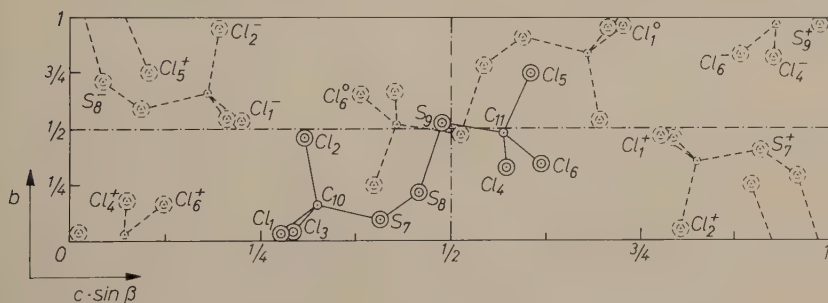


Abb. 7. Schematische Darstellung der (100)-Projektion

Atome nachprüfen zu können, wurden jedoch gleichzeitig wieder alle vier, den Kombinationen  $A_1 = B_1 = \pm 1$  entsprechenden Synthesen berechnet. Die Berechnung erfolgte auf einer IBM 650-Maschine unter Verwendung von 198  $F(h 0 l)$ - und 325  $F(h 1 l)$ -Werten. Die  $x$ - und  $z$ -Koordinaten der Kohlenstoffatome konnten auf diese Weise bestimmt und die der in der normalen (010)-Projektion nicht vollständig aufgelösten Chlor- und Schwefelatome verbessert werden. Die Überprüfung der  $y$ -Koordinaten der schweren Atome bestätigte die aus den normalen

Projektionen auf (100) und (001) abgeleiteten Werte. Größere Unsicherheit bestand bei den  $y$ -Koordinaten der beiden Kohlenstoffatome, deren Festsetzung unter Zuhilfenahme geometrischer Überlegungen erfolgte.

Eine Zusammenstellung der aus Elektronendichtediagrammen abgeleiteten Koordinaten befindet sich in Tab. 1, Spalte A.

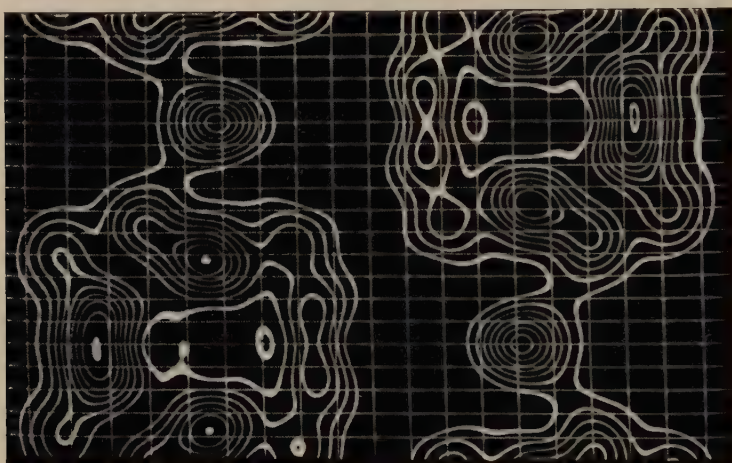


Abb. 8. Projektion auf (001)

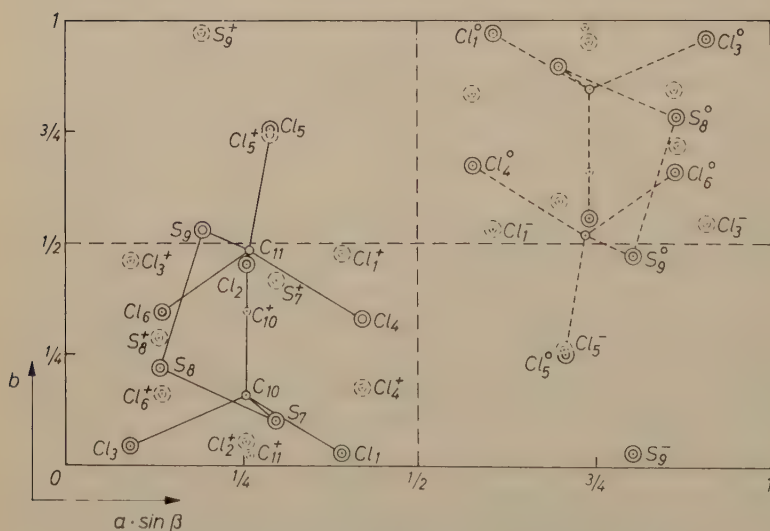


Abb. 9. Schematische Darstellung der (001)-Projektion



Die nach der Methode von CRUICKSHANK<sup>10</sup> berechneten Standardabweichungen der Chlor- und Schwefelatome betragen im Mittel

$$\sigma(x) = \sigma(z) = 0,012 \text{ \AA}, \quad \sigma(y) = 0,021 \text{ \AA}.$$

Die Standardabweichungen der Kohlenstoffatome sind etwa doppelt so groß.

### Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate

Im Hinblick auf die Schwierigkeiten bei der Lokalisierung der beiden Kohlenstoffatome und der damit verbundenen Unsicherheit der C-Cl- und C-S-Bindungsabstände wurde eine Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate auf einer IBM 704-Rechanlage (NY XR 2-Programm) ausgeführt. Die Verfeinerung wurde mit Einheitsgewichten  $w = 1$  und mit individuellen Gewichten durchgeführt. Zur Berechnung der individuellen Gewichte setzten wir  $w \sim 1/F^2$  für  $|F| \geq 8 F_{\min}$  und  $w = |F|$  für  $|F| < 8 F_{\min}$ ; ( $F_{\min}$  betrug 2 abs. Einheiten). Dieses Schema schließt sich an das von HAHN<sup>11</sup> vorgeschlagene an, der jedoch die Grenze zwischen „größeren“ und „kleineren“  $F$ -Werten bei  $4 F_{\min}$  wählt. Die Heraufsetzung der Grenze auf  $8 F_{\min}$  erschien uns nach Abschätzung der Fehler bei den  $F$ -Werten zweckmäßig zu sein.

Die Zahl der zu verfeinernden Parameter betrug für die 11 Atome der Molekel  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{S}_3-\text{CCl}_3$  einschließlich der isotropen individuellen Temperaturparameter ( $B$ ) und des Skalenfaktors ( $K$ ) 45, denen 885 beobachtete verschiedene Strukturamplituden  $F(hkl)$  gegenüberstanden. Die Strukturamplituden der nicht beobachteten Flächen (innerhalb der vermessenen Schichtlinien und Zonen) wurden geschätzt<sup>12</sup> und mit Gewichten von 0,01 bis 0,05 in die Rechnung einbezogen. Bei der Verfeinerung mit Einheitsgewichten wurden die nicht beobachteten Flächen ausgelassen. Als Atomformamplituden dienten für Kohlenstoff die Werte von BERGHUIS und Mitarbeitern<sup>13</sup>. Die Werte

<sup>10</sup> D. W. J. CRUICKSHANK, The accuracy of electron-density maps in x-ray analysis with special reference to dibenzyl. *Acta Crystallogr.* **2** (1949) 65–82.

<sup>11</sup> TH. HAHN, Systematische Einflüsse bei Verfeinerung der Kristallstruktur von Diglyceinhydrochlorid. *Z. Kristallogr.* **113** (1960) 403–429.

<sup>12</sup> Der Schätzung liegt in sehr vielen Fällen ein am Mittelwertmesser abgelesenes Verhältnis zwischen Linie und benachbartem Untergrund zugrunde.

<sup>13</sup> J. BERGHUIS, IJBERTHA M. HAANAPPEL, M. POTTERS, B. O. LOOPSTRA, C. H. MACGILLAVRY and A. L. VEENENDAAL, New calculations of atomic scattering factors. *Acta Crystallogr.* **8** (1955) 478–483.

Tabelle 1. Atomkoordinaten in Å aus Elektronendichte-Diagrammen (A), der Verfeinerung mit individuellen Gewichten (B) und der Verfeinerung mit Einheitsgewichten (C)

| Atom            | A      |        |         | B      |        |         | C      |        |         |
|-----------------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|
|                 | x      | y      | z       | x      | y      | z       | x      | y      | z       |
| Cl <sub>1</sub> | 3,6614 | 0,1667 | 5,5551  | 3,6830 | 0,1672 | 5,5592  | 3,6761 | 0,1694 | 5,5557  |
| Cl <sub>2</sub> | 2,3718 | 2,6469 | 6,1732  | 2,3678 | 2,6466 | 6,1678  | 2,3718 | 2,6547 | 6,1675  |
| Cl <sub>3</sub> | 0,8339 | 0,2391 | 5,9203  | 0,8312 | 0,2433 | 5,9237  | 0,8274 | 0,2436 | 5,9320  |
| Cl <sub>4</sub> | 3,9396 | 1,9201 | 11,5477 | 3,9575 | 1,9147 | 11,5324 | 3,9457 | 1,9270 | 11,5359 |
| Cl <sub>5</sub> | 2,7257 | 4,4327 | 12,1036 | 2,7065 | 4,4596 | 12,1161 | 2,7069 | 4,4661 | 12,1068 |
| Cl <sub>6</sub> | 1,2643 | 1,9931 | 12,4428 | 1,2545 | 1,9867 | 12,4547 | 1,2588 | 1,9890 | 12,4547 |
| S <sub>7</sub>  | 2,7948 | 0,5165 | 8,1761  | 2,8029 | 0,4829 | 8,1929  | 2,8072 | 0,4837 | 8,1989  |
| S <sub>8</sub>  | 1,2373 | 1,2557 | 9,1775  | 1,2356 | 1,2515 | 9,1811  | 1,2368 | 1,2531 | 9,1778  |
| S <sub>9</sub>  | 1,8115 | 3,1104 | 9,7776  | 1,8106 | 3,1171 | 9,7820  | 1,8078 | 3,1203 | 9,7753  |
| C <sub>10</sub> | 2,3821 | 0,9235 | 6,4482  | 2,3848 | 0,9432 | 6,5176  | 2,3579 | 0,9514 | 6,5016  |
| C <sub>11</sub> | 2,4306 | 2,8207 | 11,4614 | 2,4134 | 2,7797 | 11,4772 | 2,4537 | 2,8191 | 11,4494 |

für das neutrale Chlor- und Schwefelatom wurden neu gezeichneten Kurven entnommen. Sie entsprachen im wesentlichen für Cl den Angaben aus den Internationalen Tabellen<sup>14</sup> und für S den Angaben von ABRAHAMS<sup>15</sup>.

Als Eingangskoordinaten für die zunächst durchgeführte Verfeinerung mit individuellen Gewichten wurden die aus den Elektronendichtediagrammen gefundenen Ortskoordinaten sowie ein für alle Atome gleicher Temperaturparameter  $B = 4,526 \text{ Å}^2$  verwendet.

Die mittleren Verschiebungen fielen von anfangs  $0,01 \text{ Å}$  auf  $\Delta x = 0,0004 \text{ Å}$ ,  $\Delta y = 0,0007 \text{ Å}$  und  $\Delta z = 0,0002 \text{ Å}$  nach dem 6. Zyklus. Als Anfangsparameter für die anschließende Verfeinerung mit Einheitsgewichten dienten die nach dem 6. Zyklus der ersten Verfeinerung vorliegenden Werte. Der starke Einfluß des Gewichtsschemas auf die Parameter geht aus den zu Anfang beobachteten maximalen Änderungen

<sup>14</sup> Internationale Tabellen zur Kristallstrukturbestimmung. Berlin 1935.

<sup>15</sup> S. C. ABRAHAMS, The crystal and molecular structure of orthorhombic sulfur. Acta Crystallogr. 8 (1955) 661–671.

hervor, die zwischen 0,02 und 0,04 Å lagen. Ein Vergleich der mittleren Änderungen innerhalb der einzelnen Zyklen läßt erkennen, daß die Verfeinerung bei der zweiten Rechnung bereits nach dem 1. Zyklus den Stand erreicht hatte, wie er bei der ersten Rechnung erst nach dem 3. Zyklus erreicht wurde. Da die anfänglichen maximalen Verschiebungen der Atome in beiden Fällen von etwa gleicher Größe waren, ist anzunehmen, daß die raschere Konvergenz bei der zweiten Rechnung dadurch bedingt ist, daß hier die 11 isotropen Temperaturparameter sowie der Skalenfaktor  $K$  zu Beginn dieser Verfeinerung schon weitgehend richtig vorlagen.

Die bei den Verfeinerungsrechnungen gewonnenen Atomkoordinaten sind in Tab. 1 in den Spalten B (individuelle Gewichte) und C (Einheitsgewichte) den aus Elektronendichtediagrammen gewonnenen Werten (Spalte A) gegenübergestellt.

Tab. 2 gibt eine Übersicht über die Mittelwerte der Unterschiede zwischen den Parametersätzen A, B und C bei den schweren Atomen und den Kohlenstoffatomen. Die Tabelle enthält außerdem die maximalen Differenzen zwischen den drei Sätzen.

Eine nähere Untersuchung der Unterschiede einschließlich ihrer Vorzeichen zeigt, daß die Verschiebungen der schweren Atome bei den beiden Verfeinerungen bis auf wenige Ausnahmen in gleicher Richtung von der Anfangsstruktur weg erfolgt sind. Demzufolge sind nach Tab. 2 die Differenzen zwischen den Koordinaten der Sätze B und C (siehe bei B—C) für die schweren Atome im allgemeinen kleiner als die entspre-

Tabelle 2. *Mittlere und maximale Differenzen zwischen den Koordinaten der Parametersätze A, B und C*

|     | Mittlere Unterschiede            |                            | Maximale Unterschiede            |                            |
|-----|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|
|     | Schwere Atome<br>(Cl und S)<br>Å | Kohlenstoff-<br>atome<br>Å | Schwere Atome<br>(Cl und S)<br>Å | Kohlenstoff-<br>atome<br>Å |
| A—B | $x$                              | 0,0095                     | 0,0100                           | 0,0217                     |
|     | $y$                              | 0,0097                     | 0,0303                           | 0,0337                     |
|     | $z$                              | 0,0086                     | 0,0426                           | 0,0168                     |
| A—C | $x$                              | 0,0076                     | 0,0236                           | 0,0188                     |
|     | $y$                              | 0,0116                     | 0,0147                           | 0,0334                     |
|     | $z$                              | 0,0078                     | 0,0327                           | 0,0228                     |
| B—C | $x$                              | 0,0044                     | 0,0336                           | 0,0118                     |
|     | $y$                              | 0,0041                     | 0,0238                           | 0,0123                     |
|     | $z$                              | 0,0045                     | 0,0219                           | 0,0094                     |
|     |                                  |                            |                                  | 0,0403                     |
|     |                                  |                            |                                  | 0,0394                     |
|     |                                  |                            |                                  | 0,0278                     |

chenden Unterschiede zwischen den Sätzen A und B (A—B) bzw. A und C (A—C). Sie betragen im Durchschnitt 0,0043 Å. Bei den Kohlenstoffatomen treten teilweise stärkere Verschiebungen in entgegengesetzter Richtung auf, was natürlich zu größeren Unterschieden bei den Koordinaten der Kohlenstoffatome innerhalb der beiden Verfeinerungsrechnungen führt.

Die Verfeinerung des Skalenfaktors  $K$  sowie des individuellen isotropen Temperaturparameters  $B$  ergab folgendes Bild: Im Verlaufe der ersten Rechnung sank  $K$  vom Anfangswert 1,000 nach anfänglichem Anstieg auf 0,982 ab, während der Temperaturparameter  $B$  vom Wert 4,526 Å<sup>2</sup> auf einen Mittelwert von 4,956 Å<sup>2</sup> erhöht wurde. Den größten Anstieg weist Chloratom Cl<sub>5</sub> auf, dessen  $B$ -Wert bis zu 6,877 Å<sup>2</sup> anstieg. Die übrigen Chloratome besitzen nur geringfügig voneinander abweichende Werte mit einem Mittelwert (ohne Cl<sub>5</sub>) von 5,263 Å<sup>2</sup>. Für die drei Schwefelatome beträgt der Mittelwert  $B = 4,056$  und für die beiden C-Atome  $B = 4,577$  Å<sup>2</sup>.

Bei der nachfolgenden Verfeinerung unter Verwendung von Einheitsgewichten sank  $K$  von 0,982 bis auf 0,964 ab, während der Temperaturparameter nach vier Zyklen auf einen Mittelwert von  $B = 5,177$  Å<sup>2</sup> anstieg. Auch hier fällt Chloratom Cl<sub>5</sub> mit einem außergewöhnlich hohen Wert von 7,267 Å<sup>2</sup> heraus, während die übrigen Cl-Atome wieder untereinander sehr ähnliche Werte mit einem Mittelwert von  $B = 5,335$  Å<sup>2</sup> besitzen. Für die Schwefelatome ergab sich im Mittel  $B = 4,157$  und für die Kohlenstoffatome  $B = 5,268$  Å<sup>2</sup>. Den angeführten  $B$ -Werten entsprechen im Mittel folgende Amplituden ( $\sqrt{u^2}$ ): Chloratome (ohne Cl<sub>5</sub>) 0,259 Å, Schwefelatome 0,228 Å und Kohlenstoffatome 0,249 Å. Die mittlere Schwingungsamplitude vom Chloratom Cl<sub>5</sub> beträgt 0,299 Å und ist somit um 15<sup>0</sup>/<sub>0</sub> größer als die der übrigen Chloratome<sup>16</sup>.

Die Standardabweichungen  $\sigma$  der in den Verfeinerungsrechnungen B und C erhaltenen Ortskoordinaten ( $xyz$ ) wurden in der üblichen Weise berechnet<sup>17</sup>. Da die hierzu benötigten Werte  $\sum_{hkl} w(hkl) \left( \frac{\partial F(hkl)}{\partial x_j} \right)^2$  bei dem

<sup>16</sup> Anzeichen für eine erhöhte Temperaturbewegung dieses Atoms ergaben sich schon aus den (010)-Projektionen, in denen das Elektronendichtemaximum von Cl<sub>5</sub> wesentlich niedriger ist als die Maxima der übrigen Chloratome.

<sup>17</sup> Vgl. z. B.<sup>15</sup> sowie JAMES A. IBERS and D. T. CROMER, The least-squares refinement of the crystal structure of Ce(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O ceric iodate monohydrate. Acta Crystallogr. **11** (1958) 794—798.

D. T. CROMER, The crystal structure of LiAs. Acta Crystallogr. **12** (1959) 36—41.

D. T. CROMER, The crystal structure of NaSb. Acta Crystallogr. **12** (1959) 41—45.



Programm NY XR 2 nicht von der Maschine ausgedruckt werden, wurden sie durch Speichervergleich unter Zuhilfenahme der Programmbeschreibung herausgesucht. Die Mittelwerte für die Chlor-, Schwefel- und Kohlenstoffatome sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Standardabweichungen der Ortskoordinaten ( $xyz$ ) für die beiden Parametersätze B und C

| Atomsorte   | B                |                  |                  | C                |                  |                  |
|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|             | $\sigma(x)$<br>Å | $\sigma(y)$<br>Å | $\sigma(z)$<br>Å | $\sigma(x)$<br>Å | $\sigma(y)$<br>Å | $\sigma(z)$<br>Å |
| Chlor       | 0,0058           | 0,0093           | 0,0058           | 0,0069           | 0,0104           | 0,0069           |
| Schwefel    | 0,0049           | 0,0080           | 0,0048           | 0,0060           | 0,0095           | 0,0060           |
| Kohlenstoff | 0,0201           | 0,0301           | 0,0200           | 0,0249           | 0,0353           | 0,0248           |

Wie man erkennt, sind die  $\sigma$ -Werte für den Parametersatz B etwas niedriger als die für den Satz C erhaltenen. Daß die Werte für  $\sigma(y)$  bei allen Atomen größer sind als die für  $\sigma(x)$  und  $\sigma(z)$ , ist dadurch bedingt, daß die Zahl der für die Verfeinerungen verwendeten Strukturamplituden mit hoher Ordnung für  $k$  verhältnismäßig klein war und die  $y$ -Koordinaten folglich nicht mit der Genauigkeit der  $x$ - und  $z$ -Koordinaten bestimmbar waren. Die größten Abweichungen für  $\sigma(x)$ ,  $\sigma(y)$  und  $\sigma(z)$  wurden bei Chloratom  $\text{Cl}_5$  beobachtet. (Parametersatz B: 0,0067, 0,0107, 0,0070 Å; Parametersatz C: 0,0083, 0,0121, 0,0084 Å.) Dies steht im Einklang mit dem großen isotropen Temperaturparameter  $B$  für dieses Atom, da die stärkere Temperaturbewegung natürlich mit einer Einbuße an Genauigkeit in der Parameterbestimmung einhergeht<sup>18</sup>.

Während die  $R_1$ -Werte vor der Verfeinerung einen Wert von 16,4% besaßen, sanken sie nach der Parameterverfeinerung auf den für beide Rechnungen gleichen Wert von 12,4% ab.

### Diskussion der Ergebnisse<sup>19</sup>

Die Strukturanalyse läßt erkennen, daß die Schwefelatome im Perchlordimethyltrisulfid kettenförmig aneinander gebunden sind.

Die Bindungslängen, die sich aus den in Tab. 1 unter A, B und C aufgeführten Koordinaten ergeben, sind in Tab. 4 zusammengestellt.

<sup>18</sup> A. D. BOOTH, The accuracy of atomic co-ordinates derived from Fourier-series in x-ray structure analysis. Proc. Roy. Soc. [London] A **188** (1947) 77–92.

<sup>19</sup> Eine eingehende Diskussion der Bindungsverhältnisse im Vergleich zu anderen Schwefelverbindungen, besonders zum Perfluordimethyltrisulfid, erfolgt in einer gesonderten Arbeit.

Spalte D gibt die Mittelwerte aus B und C wieder. Der mittlere S-S-Bindungsabstand, der sich aus Fourier-Projektionen und verallgemeinerten Projektionen zu  $2,024 \text{ \AA}$  ergab (A), ist nach der Parameterverfeinerung mit individuellen Gewichten (B) und auch nach der mit

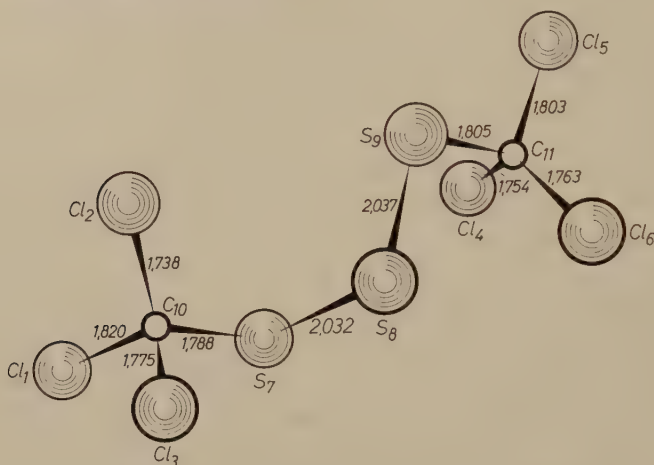


Abb. 10.  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{S}_3-\text{CCl}_3$ -Molekel. Bindungslängen nach Tab. 4, Spalte D

Einheitsgewichten (C) auf etwa  $2,034 \text{ \AA} \pm 0,010 \text{ \AA}$  angewachsen. Dieser Wert liegt sehr nahe bei dem von ABRAHAM<sup>15</sup> für rhombischen Schwefel gefundenen Wert von  $2,037 \text{ \AA}$ . Es wird angenommen, daß

Tabelle 4. *Bindungslängen*

|                             | A<br>Å | B<br>Å | C<br>Å | D<br>Å |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $\text{S}_7-\text{S}_8$     | 2,021  | 2,033  | 2,030  | 2,032  |
| $\text{S}_8-\text{S}_9$     | 2,026  | 2,037  | 2,036  | 2,037  |
| $\text{C}_{10}-\text{S}_7$  | 1,806  | 1,773  | 1,802  | 1,788  |
| $\text{C}_{11}-\text{S}_9$  | 1,799  | 1,811  | 1,799  | 1,805  |
| $\text{C}_{10}-\text{Cl}_1$ | 1,757  | 1,814  | 1,825  | 1,820  |
| $\text{C}_{10}-\text{Cl}_2$ | 1,746  | 1,739  | 1,736  | 1,738  |
| $\text{C}_{10}-\text{Cl}_3$ | 1,759  | 1,787  | 1,763  | 1,775  |
| $\text{C}_{11}-\text{Cl}_4$ | 1,755  | 1,769  | 1,738  | 1,754  |
| $\text{C}_{11}-\text{Cl}_5$ | 1,757  | 1,817  | 1,788  | 1,803  |
| $\text{C}_{11}-\text{Cl}_6$ | 1,757  | 1,734  | 1,792  | 1,763  |

Die Werte in Spalte A wurden mit den aus Elektronendichte-Diagrammen erhaltenen Koordinaten berechnet, die in den Spalten B und C mit den Koordinaten der Verfeinerungsrechnungen. Unter D sind die Mittelwerte aus B und C angegeben.

die S-S-Bindungen erheblichen Anteil an Doppelbindungscharakter aufweisen, der je nach den für die reine S-S-Einfachbindung und für die reine S-S-Doppelbindung angenommenen Werten zwischen ca. 15% und 30% liegt<sup>15, 20, 21</sup>.

Für die beiden C-S-Bindungen ergeben sich Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Verfeinerungen. Während sich mit dem Parametersatz B unterschiedliche Längen von 1,773 und 1,811 Å errechnen, liefern die Koordinaten von Satz C annähernd gleiche Abstände von ca. 1,80 Å. Die Berechnung der Standardabweichung  $\sigma(dl)$  der Längendifferenz  $dl$  zwischen den C-S-Bindungen zeigt, daß der bei Satz B beobachteten Differenz von 0,038 Å keine reelle Bedeutung beigemessen werden kann (vgl. <sup>10</sup>).

Für den Mittelwert der C-S-Bindung ergibt sich unter Berücksichtigung der Werte in Spalte D  $1,796 \pm 0,025$  Å. Dieser Wert ist nur wenig kleiner als der allgemein als verbindlich angesehene C-S-Einfachbindungsabstand von 1,81 Å<sup>22</sup>. Da das Ramanspektrum der Verbindung aber eine Erhöhung der C-S-Valenzfrequenz erkennen läßt<sup>2, 23</sup>, ist es nicht ausgeschlossen, daß die Bindung merklich stärker als einfach ist. Eine Abstandsverkürzung wird offensichtlich durch die großen Chloratome verhindert (siehe unten).

Betrachtet man die bei der Verfeinerung mit individuellen Gewichten erhaltenen C-Cl-Abstände in Spalte B, so findet man in jeder CCl<sub>3</sub>-Gruppe eine besonders lange C-Cl-Bindung. Es sind dies die Bindungen C<sub>10</sub>-Cl<sub>1</sub> = 1,814 Å und C<sub>11</sub>-Cl<sub>5</sub> = 1,817 Å. Die übrigen C-Cl-Abstände betragen im Mittel 1,757 Å. Der hier beobachtete Unterschied kann als „möglicherweise signifikant“ angesehen werden. Bei der Verfeinerung mit Einheitsgewichten (Spalte C) ergab sich für die Bindung C<sub>10</sub>-Cl<sub>1</sub> eine Länge von 1,825 Å, für die Bindung C<sub>11</sub>-Cl<sub>5</sub> aber eine solche von nur 1,788 Å.

<sup>20</sup> S. C. ABRAHAMS, The crystal structure of barium tetrasulfide monohydrate. *Acta Crystallogr.* **7** (1954) 423–429.

<sup>21</sup> G. A. JEFFREY and R. SHIONO, The anisotropic structure refinement of 4-methyl-1,2-dithia-4-cyclopentene-3-thione on an IBM type 650 computer. *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 447–454.

<sup>22</sup> E. G. COX and G. A. JEFFREY, Order/length relationships for  $\pi$ -bonds in heteronuclear molecules. *Proc. Roy. Soc. [London] A* **207** (1951) 110–121.

<sup>23</sup> F. FEHÉR und H. J. BERTHOLD, Beiträge zur Chemie des Schwefels. XXIV. Ramanspektroskopische Untersuchungen über das Perchlormethylmercaptan, Berechnung der Behinderungsenergie der inneren Rotation und einiger thermodynamischer Funktionen. *Z. anorg. allg. Chemie* **284** (1956) 60–68.

Die sich nach den beiden Verfeinerungsrechnungen ergebenden abweichenden Werte für die C-S- und C-Cl-Bindungslängen sind fast ausschließlich auf die unterschiedlichen Positionen der Kohlenstoffatome zurückzuführen (vgl. Tab. 2). Die Abstände zwischen schweren Atomen stimmen für beide Rechnungen sehr viel besser überein. Ihre Unterschiede betragen im Durchschnitt weniger als 0,006 Å.

Diese Verhältnisse werden verständlich, wenn man berücksichtigt, daß das Streuvermögen der Kohlenstoffatome durchschnittlich nur etwa 6% des Streuvermögens der Elementarzelle beträgt.

Da es auf Grund der Analyse der Bindungsabstände nicht möglich ist, einem der beiden Parametersätze eindeutigen Vorrang einzuräumen, wird angenommen, daß die in Spalte D der Tab. 4 aufgeführten Mittelwerte aus den Sätzen B und C den wahren Bindungslängen am nächsten kommen. Durch die Mittelwertbildung wird das aus dem Parametersatz B erhaltene Gesamtbild nur wenig geändert.

Bei den in Tab. 5 aufgeführten Bindungswinkeln ergeben die Parametersätze A, B und C qualitativ das gleiche Bild, und die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Verfeinerungsrechnungen betragen im Mittel nicht mehr als 1,1°.

Tabelle 5. *Bindungswinkel*

| Winkel  | A<br>° | B<br>° | C<br>° | D<br>° |
|---|--------|--------|--------|--------|
| S <sub>7</sub> —S <sub>8</sub> —S <sub>9</sub>    | 105,5  | 106,0  | 106,0  | 106,0  |
| C <sub>10</sub> —S <sub>7</sub> —S <sub>8</sub>   | 103,8  | 101,6  | 102,8  | 102,2  |
| C <sub>11</sub> —S <sub>9</sub> —S <sub>8</sub>   | 102,4  | 100,8  | 102,0  | 101,4  |
| Cl <sub>1</sub> —C <sub>10</sub> —S <sub>7</sub>  | 104,1  | 103,8  | 102,5  | 103,2  |
| Cl <sub>2</sub> —C <sub>10</sub> —S <sub>7</sub>  | 112,0  | 116,4  | 115,6  | 116,0  |
| Cl <sub>3</sub> —C <sub>10</sub> —S <sub>7</sub>  | 111,7  | 112,7  | 112,1  | 112,4  |
| Cl <sub>4</sub> —C <sub>11</sub> —S <sub>9</sub>  | 113,4  | 112,5  | 114,3  | 113,4  |
| Cl <sub>5</sub> —C <sub>11</sub> —S <sub>9</sub>  | 104,0  | 101,6  | 103,3  | 102,5  |
| Cl <sub>6</sub> —C <sub>11</sub> —S <sub>9</sub>  | 113,2  | 113,1  | 112,0  | 112,6  |
| Cl <sub>1</sub> —C <sub>10</sub> —Cl <sub>2</sub> | 110,1  | 108,4  | 108,1  | 108,3  |
| Cl <sub>1</sub> —C <sub>10</sub> —Cl <sub>3</sub> | 109,2  | 106,7  | 107,2  | 107,0  |
| Cl <sub>2</sub> —C <sub>10</sub> —Cl <sub>3</sub> | 109,6  | 108,3  | 110,1  | 109,2  |
| Cl <sub>4</sub> —C <sub>11</sub> —Cl <sub>5</sub> | 108,7  | 108,1  | 110,1  | 109,1  |
| Cl <sub>4</sub> —C <sub>11</sub> —Cl <sub>6</sub> | 108,5  | 110,3  | 108,8  | 109,6  |
| Cl <sub>5</sub> —C <sub>11</sub> —Cl <sub>6</sub> | 109,5  | 108,5  | 108,0  | 108,3  |

Wegen der Bedeutung der Spalten A bis D vgl. die Anmerkung zu Tab. 4.



Der S-S-S-Winkel beträgt  $106,0^\circ \pm 0,5^\circ$  und die Winkel C—S—S im Mittel  $101,8^\circ \pm 1,5^\circ$ .

Die Winkel  $\text{Cl}_1\text{—C}_{10}\text{—S}_7$  und  $\text{Cl}_5\text{—C}_{11}\text{—S}_9$  sind mit einem Mittelwert von  $102,8^\circ \pm 1,5^\circ$  wesentlich kleiner als die übrigen Cl-C-S-Winkel, die einen Mittelwert von  $113,6^\circ$  aufweisen. Grund für die hierdurch gegebene Verzerrung der  $\text{SCCl}_3$ -Tetraeder sind die starken Wechselwirkungen zwischen den Chloratomen  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Cl}_3$  bzw.  $\text{Cl}_4$  und  $\text{Cl}_6$  und dem mittelständigen Schwefelatom  $\text{S}_8$ . Diese Wechselwirkungen führen zu einer Abstoßung der genannten Atome, die sich in einer Vergrößerung der Bindungswinkel  $\text{Cl}_2\text{—C}_{10}\text{—S}_7$  und  $\text{Cl}_3\text{—C}_{10}\text{—S}_7$  auf der einen

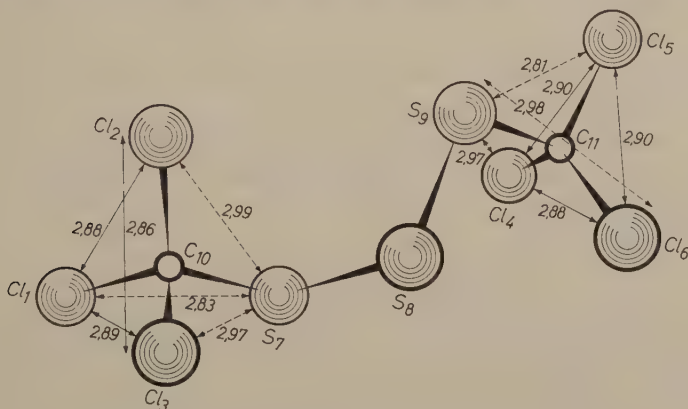


Abb. 11. Kantenabstände in den  $\text{SCCl}_3$ -Tetraedern

Seite der Schwefelkette und der Winkel  $\text{Cl}_4\text{—C}_{11}\text{—S}_9$  und  $\text{Cl}_6\text{—C}_{11}\text{—S}_9$  auf der anderen Seite äußert. Die Verformung der Tetraeder liefert eine mögliche Erklärung für die beobachtete Vergrößerung der Bindungsabstände  $\text{C}_{10}\text{—Cl}_1$  und  $\text{C}_{11}\text{—Cl}_5$ , indem man annehmen kann, daß der durch die Winkelverkleinerung bedingten Verringerung der Kantenabstände  $\text{Cl}_1 \dots \text{S}_7$  bzw.  $\text{Cl}_5 \dots \text{S}_9$  durch Verlängerung der C-Cl-Bindungen entgegengewirkt wird. Abb. 11 gibt einen Überblick über die Kantenabstände in den beiden  $\text{SCCl}_3$ -Tetraedern.

Die Kantenabstände  $\text{Cl}_1 \dots \text{S}_7$  und  $\text{Cl}_5 \dots \text{S}_9$  betragen im Mittel  $2,82 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , während die Kanten  $\text{Cl}_2 \dots \text{S}_7$  und  $\text{Cl}_3 \dots \text{S}_7$  bzw.  $\text{Cl}_4 \dots \text{S}_9$  und  $\text{Cl}_6 \dots \text{S}_9$   $2,98 \pm 0,02 \text{ \AA}$  lang sind.

Diese Unterschiede lassen die Unsymmetrie der  $\text{SCCl}_3$ -Tetraeder deutlich erkennen. Die Winkel- und Kantenabstände innerhalb der  $\text{CCl}_3$ -Gruppen sind zwar auch der Erwartung entsprechend nicht völlig gleich, jedoch liegen die Unterschiede innerhalb der Fehlergrenze der

Bestimmung. Für die  $\text{CCl}_3$ -Gruppe am Kohlenstoffatom  $\text{C}_{10}$  ergeben sich als Mittelwerte für die  $\text{Cl-C-Cl}$ -Winkel und  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Kantenlängen die Werte  $108,2^\circ$  und  $2,88 \text{ \AA}$ . Die entsprechenden Werte in der  $\text{CCl}_3$ -Gruppe am Kohlenstoffatom  $\text{C}_{11}$  sind  $109^\circ$  und  $2,89 \text{ \AA}$ .

Die Wechselwirkungskräfte zwischen dem Schwefelatom  $\text{S}_8$  und den Chloratomen sind auch dafür verantwortlich, daß die räumliche Einstellung der  $\text{CCl}_3$ -Gruppen in der Weise erfolgt, daß die an den Spitzen der  $\text{SCCl}_3$ -Tetraeder angesetzten  $\text{S-S}$ -Bindungen ( $\text{S}_7\text{—S}_8$  bzw.  $\text{S}_9\text{—S}_8$ ) winkelhalbierend zu den jeweils gegenüberliegenden beiden Chloratomen liegen. Hierdurch wird die potentielle Energie der Molekel ein Minimum.

Die Einstellung bringt es auch mit sich, daß die in Sesselform angeordneten Atome  $\text{Cl}_1$ ,  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{S}_7$ ,  $\text{S}_8$  sowie entsprechend die Atome  $\text{Cl}_5$ ,  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{S}_9$ ,  $\text{S}_8$  je in einer Ebene liegen.

Die Flächenwinkel  $\text{C}_{10}\text{S}_7\text{S}_8\text{S}_9$  und  $\text{C}_{11}\text{S}_9\text{S}_8\text{S}_7$  betragen  $93^\circ$  bzw.  $95,0^\circ \pm 2^\circ$  und sind damit deutlich kleiner als der von PAULING angegebene Durchschnittswert von  $100^\circ$ <sup>24</sup>.

### Intermolekulare Abstände

Wie aus den (010)-Projektionen hervorgeht, sind die Molekeln so angeordnet, daß ihre lange Achse angenähert parallel zur  $c$ -Achse verläuft. Die Zelle enthält zwei Arten von Molekeln, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten. Die Aneinanderlagerung der Molekeln in der  $a$ -Richtung erfolgt abwechselnd über kürzeste  $\text{S} \cdots \text{Cl}$ -Abstände ( $3,535 \text{ \AA}$ ) und über kürzeste  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Abstände ( $3,524 \text{ \AA}$ ). Für die van der Waalschen Radien erhält man aus diesen Werten für das Chloratom den Wert  $1,762 \text{ \AA}$  und für das Schwefelatom den Wert  $1,773 \text{ \AA}$  (beide  $\pm 0,01 \text{ \AA}$ ), die beide etwas kleiner sind als die in der Literatur angegebenen Werte ( $\text{Cl} = 1,80 \text{ \AA}$  und  $\text{S} = 1,85 \text{ \AA}$ )<sup>25</sup>. Der nächste Kontakt zwischen zwei Schwefelatomen benachbarter Molekeln beträgt  $3,61 \pm 0,01 \text{ \AA}$ .

Ein Vergleich der Nachbarschaftsverhältnisse bei den verschiedenen Chloratomen läßt erkennen, daß die intermolekularen Abstände von Chloratom  $\text{Cl}_5$  zu seinen nächsten Nachbarn im Durchschnitt größer sind als bei den übrigen Chloratomen, besonders im Vergleich zu dem

<sup>24</sup> L. PAULING, On the stability of the  $\text{S}_8$  molecule and the structure of fibrous sulfur. Proc. Nat. Acad. Sci. **35** (1949) 495—499.

<sup>25</sup> Über die Gründe, die zu kleineren Werten führen können, vgl. L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, 1960, S. 257.

im Rahmen des Molekelverbandes gleichwertigen, strukturell jedoch ungleichwertigen Chloratom  $\text{Cl}_1$ .

Der bei den Verfeinerungsrechnungen gefundene hohe Temperaturparameter von  $\text{Cl}_5$  ist somit darauf zurückzuführen, daß die Kraftfelder in seiner Umgebung geringer sind als bei den übrigen Chloratomen. Dies gilt speziell für eine verstärkte Temperaturbewegung angenähert parallel zur  $c$ -Achse in der  $ac$ -Ebene, die ja auch in der (010)-Projektion sichtbar ist. Es muß angenommen werden, daß die thermischen Schwingungen besonders dieses Atoms starke Anisotropie aufweisen.

Ich bin Herrn Prof. Dr. W. H. ZACHARIASEN, Chicago, in dessen Laboratorien die Messungen und ein großer Teil der Berechnungen ausgeführt wurden, für seine Hilfe und wertvollen Ratschläge sowie für die mir gewährte Gastfreundschaft zu tiefem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. R. PEPINSKY, University Park, danke ich für die Erlaubnis, seinen elektronischen Analogrechner X-RAC wiederholt benutzen zu dürfen und Herrn Prof. Dr. A. WALTHER, Darmstadt, für die Gewährung von Rechenzeit an der elektronischen Rechenmaschine IBM 650. Die Berechnungen auf der IBM 704 in Paris wurden durch ein Stipendium der IBM-Gesellschaft im Rahmen der „Spende zur Förderung der Forschung“ ermöglicht. Ich danke ferner Miss A. PLETTINGER und Frl. R. KEUTNER für ihre Hilfe bei der Durchführung von Messungen und Berechnungen und Herrn Dr. TH. HAHN für wertvolle Hinweise im Zusammenhang mit der Kristallstrukturverfeinerung.

Mein Dank gilt schließlich Herrn Prof. Dr. F. FEHÉR, Köln, für die Gewährung eines eineinhalbjährigen Urlaubs zur Wahrnehmung eines Fulbright-Stipendiums in den USA und Herrn Prof. Dr. F. STRASSMANN, Mainz, für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

## Two classes of functions for the location of heavy atoms and for solution of crystal structures

By **S. RAMAN** and **WILLIAM N. LIPSCOMB**

Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Massachusetts

(Received September 19, 1961)

### Auszug

Es werden zwei Klassen von Funktionen zur Festlegung der Orte anomaler Streuer in einem Kristall oder ersetzbarer Atome in einem Paar isomorpher Kristalle dargestellt. Die erste Klasse hat es mit zwei Fourier-Synthesen zu tun: Die eine,  $A(\mathbf{r})$ , verwendet die Koeffizienten  $[|F(\mathbf{H})|^2 - |F(-\mathbf{H})|^2]^2$  in einem anomal streuenden Kristall; die zweite,  $IR(\mathbf{r})$ , benutzt die Koeffizienten  $(|F_1|^2 - |F_2|^2)^2$ , worin  $F_1$  und  $F_2$  sich auf die isomorphen Kristalle 1 und 2 beziehen. Die zweite Klasse von Funktionen behandelt eine Operation im Patterson-Raum, in dem die Resultate einer Minimumfunktion für jeden Vektor  $\mathbf{r}$  über die Elementarzelle angehäuft werden.

### Abstract

Two classes of functions are presented for the location of anomalous scatterers in one crystal or the replaceable atoms in a pair of isomorphous crystals. The first class deals with two Fourier syntheses, the first  $A(\mathbf{r})$ , employs the coefficients  $[|F(\mathbf{H})|^2 - |F(-\mathbf{H})|^2]^2$  in an anomalously scattering crystal. The second,  $IR(\mathbf{r})$  employs the coefficients  $(|F_1|^2 - |F_2|^2)^2$ , from isomorphous crystals 1 and 2. The second class of function deals with an operation in Patterson space in which the results of the minimum function are accumulated over the unit cell for each vector  $\mathbf{r}$ .

### Introduction

The most powerful methods presently available for the solutions of the phases of the amplitudes of x-ray scattering,  $F(\mathbf{H})$ , are based upon various applications of isomorphous-replacement methods, which become even more powerful when anomalous scattering by the replaceable atoms is measured. In particular, location of the replaceable atoms is facilitated in complex crystals by Fourier synthesis of anomalous scattering, and from these atomic positions the phases are



then further determined for the whole structure by isomorphous-replacement methods or, in simpler cases, by anomalous-dispersion methods. This technique depends upon circumstances favorable with respect to the reproducibility of the isomorphous replacement and the amplitude of anomalous scattering. In order to widen the scope of methods for solutions of crystal structures, we have sought more general and systematic methods for the location of replaceable atoms or anomalous scatterers in crystals. In addition, we search here for methods for solving structures containing, for example, only carbon, nitrogen, oxygen, and hydrogen atoms. Such structures are not amenable to anomalous-scattering methods, and often, for various reasons, not easily to isomorphous-replacement methods. Hence one frequently has only one kind of crystal containing light atoms only, which structure is perhaps most readily attacked by superposition techniques. This general problem of light-atom structures is further developed here, by a method in which the minimum function, obtained from the three-dimensional Patterson function, is accumulated as described below for each vector  $\mathbf{r}$  to give a new function, the properties of which are described below.

### The isomorphous and anomalous-dispersion techniques

ROSSMANN'S (1961) function, useful primarily for locating anomalous scatterers in very complex structures, is

$$R(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} \{\Delta |F(\mathbf{H})|\}^2 \exp - 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}, \quad (1)$$

where  $\Delta |F(\mathbf{H})|$  is the amplitude difference between the pair of inverse-reflections  $\mathbf{H}$  (i.e.  $hkl$ ) and  $-\mathbf{H}$  (i.e.  $-h, -k, -l$ ) and  $\mathbf{r}$  is a vector in crystal space. This function was obtained from a consideration of structure-factor diagrams for  $F_{hkl}$  and  $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ . An analytical method for development of a comparable function is most readily based upon the use of  $\{\Delta |F|^2\}^2$  as Fourier coefficients which have the advantage that the results of application of Fourier-transform theory appear in closed form, rather than in a power series. This function, the  $A$  function, gives undue weights to the large amplitudes, a disadvantage which can be remedied by the use of weighting schemes for the coefficients. This  $A$  function gives rise to various positions and weights of peaks as described below. In addition, a similar function can be applied to cases where isomorphous replacement is carried out, in which we use  $\{\Delta I\}^2$  as coefficients, where  $\Delta I$  is the intensity difference between corresponding reflections of

two isomorphous crystals. Both functions emphasize the Patterson function of the replaceable atoms as the major peaks against a set of minor peaks, all positive except for some of the  $A$  function.

The  $A$  function is defined by

$$A(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} \{\Delta |F(\mathbf{H})|^2\}^2 \exp - 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}. \quad (2)$$

To understand its nature we develop  $\Delta |F(\mathbf{H})|^2$  in terms of the components  $F_P''$  and  $F_Q$  of the structure factor, where  $P$  refers to the anomalously scattering atoms and  $Q$  to the non-anomalously scattering atoms in the unit cell containing  $N = P + Q$  atoms. The  $P$  atoms at  $\mathbf{r}_{Pi}$  ( $Pi = 1, P$ ) have strengths  $f_{Pi} + if_{Pi}''$  while the  $Q$  atoms at  $\mathbf{r}_{Qj}$  ( $Qj = 1, Q$ ) have strengths  $f_{Qj}$ . Assume as a simple example that the  $P$  atoms are crystallographically equivalent. Then the equations,

$$\Delta |F|^2 = 2 (F_P'' F_Q^* + F_P''^* F_Q) \quad (3)$$

$$F_P'' = i \sum \Delta f_{Pi}'' \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_{Pi} \quad (4)$$

$$F_Q = \sum f_{Qj} \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_{Qj}, \quad (5)$$

lead to

$$\begin{aligned} \{\Delta |F|^2\}^2 &= 4 (F_P'' F_Q^* + F_P''^* F_Q) (F_P'' F_Q^* + F_P''^* F_Q) \\ &= 4 F_P''^2 F_Q^{*2} + 4 F_P''^{*2} F_Q^2 + 8 |F_P''|^2 |F_Q|^2. \end{aligned} \quad (6)$$

Note that the  $A$  function is a symmetric function, since,  $\{\Delta |F(\mathbf{H})|^2\}^2 = \{\Delta |F(-\mathbf{H})|^2\}^2$ . Furthermore, Equation (6) develops the  $A$  function in terms of the modulations of  $F_P''^2$ ,  $F_Q^{*2}$ ,  $F_P''^{*2}$ ,  $F_Q^2$ ,  $|F_P''|^2$  and  $|F_Q|^2$ , which lead, respectively, to  $-f_P''^2$  at  $\mathbf{r}_{Pi} + \mathbf{r}_{Pj}$ ,  $f_{Qi} f_{Qj}$  at  $-(\mathbf{r}_{Qi} + \mathbf{r}_{Qj})$ ,  $-f_P''^2$  at  $-(\mathbf{r}_{Pi} + \mathbf{r}_{Pj})$ ,  $f_{Qi} f_{Qj}$  at  $(\mathbf{r}_{Qi} + \mathbf{r}_{Qj})$ ,  $f_P''^2$  at  $\mathbf{r}_{Pi} - \mathbf{r}_{Pj}$  and  $f_{Qi} f_{Qj}$  at  $\mathbf{r}_{Qi} - \mathbf{r}_{Qj}$ . These results may be developed systematically by methods described by RAMAN (1959) elsewhere. The resulting peak positions and peak strengths of the  $A$  function (Table 1) indicate that the major peaks correspond to the  $PP$  vectors and the  $QQ$  vectors. The strength of a  $PP$  peak depends on  $f_P''^2$  as well as on  $\sum f_{Qj}^2$  while that at a  $QQ$  peak depends on  $f_{Qi} f_{Qj}$  as well as on  $\sum f_P''^2$ . Hence, the  $PP$  peaks are more pronounced if the structure is more complex.

Comparison of the  $A$  function with the antisymmetric  $P_s$  function defined by

$$P_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} \Delta |F|^2 \exp - 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r} \dots, \quad (7)$$

Table 1. Peaks in the  $A$  function

| Number | Strength                                | Position  | Number of peaks                 | Nature   |
|--------|---|---|---------------------------------|----------|
| 1      | $8 \Sigma f_{P_i}''^2 \Sigma f_{Q_i}^2$ | 0   | 1                               | Positive |
| 2      | $8 f_P''^2 \Sigma f_{Q_i}^2$            | $\mathbf{r}_{P_i} - \mathbf{r}_{P_j}$<br>( $i \neq j$ )   | $P^2 - P$                       | Positive |
| 3      | $8 f_{Q_i} f_{Q_j} \Sigma f_{P_i}''^2$  | $\mathbf{r}_{Q_i} - \mathbf{r}_{Q_j}$<br>( $i \neq j$ )   | $Q^2 - Q$                       | Positive |
| 4      | $8 f_P''^2 f_{Q_i} f_{Q_j}$             | $\mathbf{r}_{P_i} - \mathbf{r}_{P_j} + \mathbf{r}_{Q_i} - \mathbf{r}_{Q_j}$<br>( $i \neq j$ )       | $(P^2 - P)(Q^2 - Q)$            | Positive |
| 5      | $4 f_P''^2 f_{Q_i}^2$                   | $\pm (2\mathbf{r}_{P_i} - 2\mathbf{r}_{Q_i})$   | $2PQ$                           | Negative |
| 6      | $8 f_P''^2 f_{Q_i}^2$                   | $\pm (\mathbf{r}_{P_i} + \mathbf{r}_{P_j} - 2\mathbf{r}_{Q_i})$<br>( $i \neq j$ )                   | $2(P^2 - P)Q$                   | Negative |
| 7      | $8 f_P''^2 f_{Q_i} f_{Q_j}$             | $\pm (2\mathbf{r}_{P_i} - \mathbf{r}_{Q_i} - \mathbf{r}_{Q_j})$<br>( $i \neq j$ )                   | $2(Q^2 - Q)P$                   | Negative |
| 8      | $16 f_P''^2 f_{Q_i} f_{Q_j}$            | $\pm (\mathbf{r}_{P_i} + \mathbf{r}_{P_j} - \mathbf{r}_{Q_i} - \mathbf{r}_{Q_j})$<br>( $i \neq j$ ) | $\frac{1}{2}(P^2 - P)(Q^2 - Q)$ | Negative |

which gives  $PQ$  positive peaks of strength  $2if_P''f_{Q_j}$  at  $\mathbf{r}_{P_i} - \mathbf{r}_{Q_j}$  and  $QP$  negative peaks of strength  $2if_P''f_{Q_j}$  at  $\mathbf{r}_{Q_j} - \mathbf{r}_{P_i}$ , indicates that the  $A$  function and the  $P_s$  function are complementary in the sense that the  $A$  function emphasizes the  $PP$  vectors, not present in  $P_s$  but important for some deconvolution procedures, especially those in which the positions of atoms  $P$  are not yet known<sup>1</sup>.

The  $IR$  function, useful in isomorphous substitution, is the analogue of the  $A$  function of anomalous dispersion. It is defined by

$$IR(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} \{\Delta I\}^2 \exp - 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}. \quad (8)$$

Let a pair of isomorphous crystals contain  $Q$  atoms of strength  $f_{Q_j}$  at  $\mathbf{r}_{Q_j}$ ; let crystal 1 contain  $P$  atoms of strength  $f_P^{(1)}$  and crystal 2 contain  $P$  atoms of strength  $f_P^{(2)}$  at the same  $\mathbf{r}_{P_i}$ , and define  $f_{P_i} = f_{P_i}^{(1)} - f_{P_i}^{(2)}$ . A Fourier synthesis with  $\Delta I$  as coefficient, the known  $DP$  (Difference

<sup>1</sup> It is to be noted that the  $A$  function is the auto-correlation function of  $P_s$ , i.e.

$$A(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int P_s(\mathbf{r}) \cdot P_s^*(\mathbf{r} + \mathbf{u}) d\mathbf{r}. \quad (9)$$

Also the definition of the  $P_s$  given here differs from that of PEPINSKY and OKAYA (1956) in that it incorporates the imaginary " $i$ ".

<sup>2</sup> It is to be noted that the  $IR$  function is the auto-correlation function of the  $DP$  function.

Patterson)-function, consists of  $2 PQ + P^2 - P$  peaks at  $\pm (\mathbf{r}_{Pi} - \mathbf{r}_{Qj})$  of strengths  $f_{Pi}f_{Qj}$  and at  $\pm (\mathbf{r}_{Pi} - \mathbf{r}_{Pj})$  of strengths  $f_{Pi}f_{Pj} = f_{Pi}^{(1)}f_{Pj}^{(1)} - f_{Pi}^{(2)}f_{Pj}^{(2)}$ , besides an origin peak of strength  $\Sigma f_{Pi}P_i$ . Unlike the  $P_s$  function, the  $DP$  function has useful information about the  $PP$  vectors, which, however, are not quite as dominant compared with  $PQ$  vectors as they can be made to be. For example, consider a structure where all atoms have equal strength of unity, and let  $f_P = 1$ . Then both the  $PP$  and  $PQ$  vectors have strength unity. On the other hand the  $PP$  vectors are relatively more pronounced in the  $IR$  function. Expansion of  $\{\Delta I\}^2$  yields

$$\begin{aligned} \{\Delta I\}^2 = & (F_P)^2(F_P)^2 + (F_P)^2(F_P F_Q^* + F_P^* F_Q) \\ & + F_P^2 F_Q^{*2} + F_P^{*2} F_Q^2 + 2 |F_P|^2 |F_Q|^2, \end{aligned} \quad (10)$$

where  $F_P = F_P^{(1)} - F_P^{(2)}$  and  $(F_P)^2 = |F_P^{(1)}|^2 - |F_P^{(2)}|^2$ . Peak positions and peak strengths of the symmetric  $IR$  function<sup>2</sup> (Table 2) clearly show that the function emphasizes the Patterson function of the atoms  $P$ .

Table 2. *Peak positions and strengths in IR function*

| Number | Peak position   | Peak strength  | Number of peaks                  |
|--------|---|--|----------------------------------|
| 1      | 0   | $(\Sigma f_{Pi}P_i)^2 + 2\Sigma f_{Pi}^2\Sigma f_{Qi}^2$<br>$+ 2\Sigma (\Sigma f_{Pi}^2f_{Pj} - f_{Pi}^2P_i)$    | 1                                |
| 2      | $\mathbf{r}_{Pj} - \mathbf{r}_{Pk}$<br>( $j \neq k$ )   | $2f_{Pj}f_{Pk}\Sigma f_{Qi}^2 + 2f_{Pj}P_k\Sigma f_{Pi}P_i$<br>$+ 2\Sigma (f_{Pi}f_{Pj}f_{Pk}P_i - f_{Pi}^2P_k)$ | $P^2 - P$                        |
| 3      | $\mathbf{r}_{Qi} - \mathbf{r}_{Qj}$<br>( $i \neq j$ )   | $2f_{Qi}f_{Qj}\Sigma f_{Pi}^2$   | $Q^2 - Q$                        |
| 4      | $\pm (\mathbf{r}_{Pi} - \mathbf{r}_{Qj})$   | $2f_{Pi}f_{Qj}\Sigma f_{Pi}P_i$  | $2PQ$                            |
| 5      | $\mathbf{r}_{Pi} - \mathbf{r}_{Pj} + \mathbf{r}_{Pk} - \mathbf{r}_{Pl}$<br>( $i \neq j$ ), ( $i \neq l$ ), ( $j \neq k$ ), ( $k \neq l$ ) | $f_{Pi}P_jf_{Pk}P_l$   | $(P^2 - P)^2$<br>$- 2P(P - 1)^2$ |
| 6      | $\mathbf{r}_{Pi} - \mathbf{r}_{Pj} \pm (\mathbf{r}_{Pk} - \mathbf{r}_{Pl})$<br>( $i \neq j$ )   | $2f_{Pi}P_jf_{Pk}f_{Ql}$   | $2PQ(P^2 - P)$                   |
| 7      | $\pm (2\mathbf{r}_{Pi} - 2\mathbf{r}_{Qj})$   | $f_{Pi}^2f_{Qj}^2$   | $2PQ$                            |
| 8      | $\pm (2\mathbf{r}_{Pi} - \mathbf{r}_{Qj} - \mathbf{r}_{Qk})$  | $2f_{Pi}^2f_{Qj}f_{Qk}$  | $P(Q^2 - Q)$                     |
| 9      | $\mathbf{r}_{Pi} - \mathbf{r}_{Pj} + \mathbf{r}_{Qi} - \mathbf{r}_{Qj}$<br>( $i \neq j$ )   | $2f_{Pi}f_{Pj}f_{Qi}f_{Qj}$  | $(P^2 - P)(Q^2 - Q)$             |

### The accumulation-of-minima (MA) function

The Patterson function  $P$  is well known to contain all of the  $N$  images of the structure as seen from each one of the  $N$  atoms. If the  $j$ th atom at  $\mathbf{r}_j$  has scattering power  $f_j$ , then there are  $N^2 - N$  peaks of



strength  $f_i f_j$  at  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  in the  $P$  function. The minimum function of BUEGER (1951),  $M$ , partially or completely deconvolutes the  $P$  function, thus extracting one or more of the  $N$  images of the original structure. In practice, one takes a vector  $\mathbf{u}$ , usually an interatomic distance vector, and compares the two values of  $P$  at the two ends of  $\mathbf{u}$ , that is  $P(\mathbf{r})$  and  $P(\mathbf{r} + \mathbf{u})$ . The function  $M(\mathbf{r})$  is the minimum of the two values. If  $\mathbf{u} = \mathbf{u}_{cd} = (\mathbf{r}_c - \mathbf{r}_d)$  where  $c$  and  $d$  refer to two specific atoms,  $M(\mathbf{r})$  maximizes whenever  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_c$  or else  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_d - \mathbf{r}_i$ . The resolved function  $M(\mathbf{r})$  computed for the vector  $\mathbf{u}_{cd}$  has  $2N - 2$  peaks, which describe the structure duplicated by inversion through the mid-point of  $\mathbf{u}_{cd}$ . The origin may be shifted to this mid-point so that the peaks are at  $\pm (\mathbf{r}_i - \Delta_{cd})$  where  $\Delta_{cd} = \frac{1}{2} (\mathbf{r}_c + \mathbf{r}_d)$ . The peak strength is  $f_i \min(f_c, f_d)$  where  $\min(f_c, f_d)$  is the lesser of  $f_c$  and  $f_d$ , and the index  $i$  assumes all values from 0 to  $N$  except  $c$  and  $d$ . This particular  $M$  produces two choices for each atomic position, an ambiguity which is resolved if one calculates an  $M$  function of higher order, here called the  $cM$  function where  $c$  is a small integer. For example, the function for  $c = 1$  is the  $M$  function, which is obtained from a single shift vector. The function for  $c = 2$  refers to a triangle of vectors,  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{r} + \mathbf{u}_1$  and  $\mathbf{r} + \mathbf{u}_2$ , on which the  $P$  function is superimposed, and the minimum taken of these three values,

$$2M(\mathbf{r}) = \text{Min} [P(\mathbf{r}), P(\mathbf{r} + \mathbf{u}_1), P(\mathbf{r} + \mathbf{u}_2)] . \quad (11)$$

This function,  $2M(\mathbf{r})$ , maximizes when  $\mathbf{u}_1 = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b$  and  $\mathbf{u}_2 = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_c$  are interatomic vectors having one atom in common, an important restriction which improves the quality of  $M$ -function diagram. The  $2M$  function has  $N$  peaks at  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a$  of strength  $f_i \text{Min}(f_a, f_b, f_c)$  except when  $i = a, b$ , or  $c$ . If  $i = a$  the strength is  $f_a \text{Min}(f_b, f_c)$ , etc. The general case for  $c = p > 2$  requires that the minimum function be drawn for a polygon of  $p + 1$  points. This function  $pM$  maximizes only if the  $(p + 1)$ -gon is part of one and the same image, i.e. if the  $p$  vectors are of the form  $\mathbf{u}_{ai}$  ( $i = 1, p$ ). The  $pM$  function gives  $N$  peaks at  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a$  of strength  $f_i \text{Min}(f_a, \dots, f_p)$ .

Armed with this background, we define the  $MA$  function as

$$MA(\mathbf{u}) = \sum_{\mathbf{r}} \text{Min} [P(\mathbf{r}), P(\mathbf{r} + \mathbf{u})] , \quad (12)$$

where  $\mathbf{u}$  is the shift-vector, and we sum over all  $\mathbf{r}$  in Patterson space. This function maximizes only if  $\mathbf{u}$  is an interatomic vector, and contains  $N^2 - N$  peaks at  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  in the unit cell. The peak strength at  $\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b$  is

$2\text{Min } (f_a, f_b) \Sigma' f_i + 2 f_a f_b$ , where the prime implies that  $i \neq a$  or  $b$ . There is some resemblance to the Patterson function, but the advantage of the  $MA$  function is that it singles out the information relating to a single vector  $\mathbf{u}$ .

A first example of an application of the  $MA$  function is the location of anomalous scatterers in the anomalous dispersion methods. Accumulation of minima of the  $P_s$  function gives just the Patterson of the anomalous scatterers, even though the  $P_s$  function itself does not contain these. Shift by a  $PP$  vector, e.g.  $(\mathbf{r}_{Pa} - \mathbf{r}_{Pb})$ , superimposes  $\mathbf{r}$  and  $\mathbf{r}_{Pa} - \mathbf{r}_{Pb}$ . If  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{Pi} - \mathbf{r}_{Qj}$ , these become  $\mathbf{r}_{Pi} - \mathbf{r}_{Qj}$  and  $\mathbf{r}_{Pi} - \mathbf{r}_{Qj} + \mathbf{r}_{Pa} - \mathbf{r}_{Pb}$ . In the specific case,  $\mathbf{r}_{Pi} = \mathbf{r}_{Pb}$ , the two points that superpose are  $\mathbf{r}_{Pb} - \mathbf{r}_{Qj}$  and  $\mathbf{r}_{Pa} - \mathbf{r}_{Qj}$  and both have positive values  $2 i f_P'' f_{Qj}$  so that the resultant  $M$  function becomes  $2 i f_P'' f_{Qj}$ . A similar reasoning can be given for the negative peaks  $\mathbf{r}_{Qj} - \mathbf{r}_{Pi}$  and it follows that a  $PP$  vector shift results in the superposition of a positive peak with a positive peak and a negative peak with a negative peak. If we discard the negative peaks and draw the  $M$  function for just the positives, then, the  $M$  function has  $Q$  peaks at  $\mathbf{r}_{Pa} - \mathbf{r}_{Qj}$ , each one of strength  $2 i f_P'' f_{Qj}$ . Thus shift by a  $PP$  vector can yield the structure under favorable circumstances. A similar proof shows, on the other hand, that shift by a  $PQ$  vector gives a superposition with no obvious interpretation. From these properties of the  $M$  function, it is clear that the  $MA$  function maximizes only when the shift vector is a  $PP$  vector. Specifically, for a  $P_a P_b$  vector the  $MA$  function has the value  $2 i f_P'' \Sigma f_{Qj}$ . Thus the  $PP$  vectors can be determined by the accumulation of minima, either for the full cell or for the Harker sections if symmetry elements are present.

A second example shows that accumulation of minima of the  $DP$  function gives mainly the Patterson of the replaceable atoms. The  $M$  function drawn for a  $PQ$  shift (say  $P_a Q_b$ ) gives  $2P$  peaks at  $\pm (\mathbf{r}_{Pj} - \Delta_{P_a Q_b})$  of strength 1 in the equal-atom case, where  $j$  takes all values from 0 to  $P$  except  $P_a$ . On the other hand, the  $M$  function drawn for a  $PP$  shift (say  $P_a P_b$ ) gives  $2(P + Q - 1)$  peaks at  $\pm (\mathbf{r}_j - \Delta_{P_a P_b})$  where  $j$  takes values all from 0 to  $P + Q$  except the two involved in  $P_a P_b$ . These peaks refer to the whole structure, replaceable plus non-replaceable atoms, and its inverse about the mid-point of the shift vector  $P_a P_b$ . Thus, if one takes some peak on the  $DP$  and draws a minimum function, then one obtains either the whole structure (but for duplication) if the vector happens to be a  $PP$  vector, or just the atoms  $P$  (but for duplication) if the vector happens to be a  $PQ$  vector. In the latter case, it is necessary to draw a second minimum function

for a  $PP$  vector to derive the structure. The duplication has to be overcome by  $M$  functions of higher order. On the other hand, accumulation of minima with the use of a  $PQ$  vector gives a small value of  $2P$  while a  $PP$  vector gives a large value of  $2(P + Q - 1)$ . It is thus clear that accumulation of minima of  $DP$  gives pronounced peaks at the  $PP$  vectors. Here again, accumulation of minima of the Harker sections may be sufficient in some applications.

It is worth comparing this method of determining the  $PP$  vectors with those formulated earlier involving the  $A$  and the  $IR$  functions<sup>3</sup>. The  $MA(\mathbf{r})$  function of  $P_s$  is the analogue of the  $A$  function; its superiority is that it has only  $P^2 - P$  peaks, a number which is much less than the corresponding number in the  $A$  function. The analogue of the  $IR$  function is the  $MA(\mathbf{r})$  of the  $DP$ . This  $MA$  function also has only  $P^2 - P$  strong peaks and  $2PQ$  weak peaks, many fewer than the number of peaks in  $IR$  function. On the other hand, the procedure of accumulation of minima is tedious, whereas the  $A$  and  $IR$  functions are easy to calculate. Therefore, the  $A$  or  $IR$  functions may quickly yield possibilities for the  $PP$  vectors, which may be tested critically by accumulation of minima. Calculation of the complete function is a long process but nevertheless some useful information may be derived from accumulation of minima for specific vectors or accumulation of minima of projections, generalized projections or Harker sections.

### The composite $MA$ function

This new function is closely related to the composite minimum functions discussed in Section 3. The  $pMA$  function is defined as the sum of the minimum of the  $P$ -function values at the vertices of a  $(p + 1)$ -gon in Patterson space as this polygon maps the full unit cell,

$$pMA(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_p) = \sum_{\mathbf{r}} \text{Min}[P(\mathbf{r}), P(\mathbf{r} + \mathbf{u}_{p_i})],$$

where  $p_i = 1$  to  $p$ . For example, if the  $p$ -gon is a triangle,

$$2MA(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = \sum_{\mathbf{r}} \text{Min}[P(\mathbf{r}), P(\mathbf{r} + \mathbf{u}_1), P(\mathbf{r} + \mathbf{u}_2)]$$

---

<sup>3</sup> We note that the  $A$  and  $IR$  functions are integrals of products while the  $MA$  function is an integral of the minimum of  $P$  function values.

which is a sum of  $2M(\mathbf{r})$  functions, and hence maximizes only if  $\mathbf{u}_1$  and  $\mathbf{u}_2$  emanate from the same atom. This important property suggests the following procedure<sup>4</sup>.

*Step a.* Calculate the highly sharpened Patterson function  $P$ .

*Step b.* Choose the origin of the  $P$  function as one vertex, and choose a second vertex at a distance which is chemically plausible where the  $P$  function is non-zero, preferably at a peak, but certainly where the  $P$  function has at least a value not less than the least of the different  $f_i f_j$  values of the structure.

*Step c.* Calculate the  $MA$  function for the vector  $\mathbf{u}$  defined by the two chosen points. If this function corresponds to its maximum expected value then one may have probably found an atom at distance  $\mathbf{u}$  from the atom at the origin.

*Step d.* Compute the  $M$  function for this vector.

*Step e.* Choose a stereochemically reasonable peak in the  $M$  function at a reasonable distance from both the origin and the second point. Calculate the  $2MA$  function for the triangle defined by these three points. If the function maximizes, a third atom has been discovered. Otherwise the procedure is repeated with other choices of peaks of the  $M$  function, including the inverse of the third point, until a new atom is discovered.

*Step f.* Calculate the  $2M(\mathbf{r})$  function, which will be free of the centrosymmetric duplication even though the  $M(\mathbf{r})$  function has a center of symmetry. One may now either repeat *Step e* with the use of other peaks in  $2M(\mathbf{r})$  function employing triangles as seeking images in order to discover the whole structure atom by atom, or calculate the  $3MA(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3)$  function where  $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3$  are the vectors that define a quadrilateral, of which  $\mathbf{u}_1$  and  $\mathbf{u}_2$  form the triangle already discovered and  $\mathbf{u}_3$  is a vector that joins the origin to one of the peaks of the  $2M(\mathbf{r})$  function. Thus, a  $pMA$  calculation is accompanied by a  $pM(\mathbf{r})$  function. The process is continued until  $p = N - 1$ , at which stage the whole structure has probably been discovered.

A relatively minor, but perhaps useful, application of the  $MA$  function is its use to determine whether a given peak in a Fourier synthesis of a partial structure is a genuine atom or a spurious one. This test can supplement other tests such as the stereochemistry or considerations of

---

<sup>4</sup> At present it is not clear to us how the inevitable overlap of the  $P$  function will reduce the value of this method. We have a feeling, however, that the  $MA$  function can perhaps at least be used to determine the exact point in a composite peak at which the superposition is to be run.



behavior of temperature factors during cycles of least-square refinement. One simply forms an interatomic vector between the peak under question and either its symmetry-related equivalent or an atom known to be correct, and then calculates the  $MA$  function for this vector. If the function maximizes, the peak can be taken to be a genuine peak. If it is very small then the peak can be taken to be spurious. The  $pMA$  may be also used for this purpose.

A second application is the resolution problem of pseudosymmetry that arises in many crystal-structure determinations, especially in structures where the positions of the heavy atoms show more symmetry than that of the space group. For example, a structure may be non-centrosymmetric, but the configuration of heavy atoms may be centrosymmetric, so that a Fourier synthesis based on the phase angles of the heavy atoms gives a set of peaks plus their inverses. If this ambiguity cannot be resolved from stereochemical information, one could use the  $2MA$  function. The choice of the first light atom is equivalent to choosing the enantiomorph, but further correct choices of light atoms must maximize the  $pMA$  function. In particular one may form a triangle with one heavy atom and two light atoms.

### The generalized $MA$ function

We now investigate the extent to which a presently impractical generalization of the  $MA$  function beyond the accumulation of minima for specific polygons contributes to a more general solution of the phase problem of crystallography. For this purpose the problem is that of finding a fundamental set ( $\mathbf{r}_i$ ) from the vector set ( $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ).

Consider a non-centrosymmetric structure of atoms of equal strengths defined by the set of  $N$  vectors  $\mathbf{r}_i$ , ( $i = 1, N$ ), where each  $\mathbf{r}_i$  is a vector in a 3-space. For our purpose it is convenient to represent the structure by a single vector  $\mathbf{U}$  in an  $N$ -space where the components of  $\mathbf{U}$  are the 3-space vectors  $\mathbf{r}_i$ . To avoid confusion, we will refer to  $\mathbf{U}$  as an " $N$ -vector" and to  $\mathbf{r}_i$  as the position vectors so that the position vectors,  $N$  in number, constitute the basis in which the  $N$ -vector  $\mathbf{U}$  is defined.

The  $P$  function gives  $N^2 - N$  points of unit strength at  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  ( $i \neq j$ ) and an origin peak of strength  $N$ . The  $1MA$  function gives  $N^2 - N$  peaks at  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  ( $i \neq j$ ) and also an origin peak, and hence fails to solve the phase problem. We now generalize our ideas and define the  $GMA$  function. It is a scalar function of the  $N$  vector  $\mathbf{U}$  and is evaluated as follows. The  $P$  function is first evaluated. With the origin of the  $P$  function as

one point,  $N - 1$  other points are arbitrarily chosen so as to constitute an  $N$ -gon. The values of the  $P$  function at the vertices of the  $N$ -gon are examined and the minimum is stored into the computer. Then the same  $N$ -gon is moved to the next grid-point in the unit cell and the process repeated. Thus, the minima are all accumulated as the  $N$ -gon roams the full cell. The resultant sum defines the value of  $GMA(\mathbf{U})$  for the  $N$ -vector  $\mathbf{U}$ . Suppose the process is performed for different vectors in  $N$ -space. Then the  $GMA$  function reaches maximum for only  $2N$  vectors in  $N$ -space. Each such  $N$  vector consisting of  $N$  position-vectors  $\mathbf{r}_i$  defines the fundamental structure. All these  $2N$  vectors refer to the same fundamental structure but referred to different origins, the origin in each case being one or another of the  $N$  atomic centres. Of the  $2N$  solutions, each solution  $\mathbf{U}_i$  has a centrosymmetric mate. This result follows on generalizing the results pertaining to the  $pM$  and  $pMA$  functions. For instance, accumulation of general minima for a polygon will give all the possible polygons in the structure, plus their inverses because the  $pMA$  for one polygon maximizes only if the polygon is part of one and the same image.

The number of solutions will be exactly  $2N$  if the points of the vector set are resolved from one another. The number of solutions may be greater than  $2N$  if they overlap. Thus this  $GMA$  function gives all of the solutions, the homometric mates and probably the nearly homometric solutions, as well. Unfortunately, its actual evaluation is laborious because the number of  $N$ -gons involved in the calculation is huge. This number, however, can be reduced by considerations of Patterson-function values and stereochemistry. The results from the  $DP$  function are probably more promising because this function has only  $2PQ + P^2 - P$  peaks as compared to the  $N^2 - N$  peaks of the  $P$  function. Accumulation of general-minima of the  $DP$  function will lead to both  $P$  direct and  $P$  inverse solutions. The  $P_s$  is even more promising in this application because it has only  $PQ$  positive peaks.

### Applications to centrosymmetric crystals

The presence of centrosymmetry reduces the phase problem to the sign problem, that is, the problem of finding whether the  $F(hkl)$  is plus or minus. The Patterson function of a centrosymmetric structure of  $N$  equal atoms consists of only  $N + \frac{1}{2}(N^2 - 2N) + 1$  peaks as compared with  $N^2 - N + 1$  of the noncentric case. Besides the origin peak of strength  $N$ , there are  $N$  single points at  $\pm 2\mathbf{r}_i$  and  $\frac{1}{2}(N^2 - 2N)$  double points at  $\pm(\mathbf{r}_i \pm \mathbf{r}_j)$  where  $i = 1, N/2$ . If only the single points

were resolved from the double points then the single points give the structure, though on twice the scale. This idea seldom works because the single points can overlap with double points and also single points, but single points are rarely resolved from the double points. The double points can never overlap with single points unless the coordinates of an atom  $b$  differ from those of an atom  $a$  by half the cell edges. This then leads to what may be called an odd-point method which consists in finding the integrated and normalized weights around each composite Patterson peak. A composite peak of odd number would then certainly imply the coordinate of an atom on twice the scale. If there are no two atoms whose coordinates differ by half cell edges, then, the number of peaks of integrated weight of odd number will be  $N$ , the total number of atoms. If the number of odd points is less than  $N$  then there occurs overlap between single points and not all the  $N$  atomic positions can be determined.

For the solution of a structure based upon point atoms it is enough if one single interaction is identified in the Patterson function. The  $M$  function drawn for the corresponding vector will give the structure. This result follows if one writes out the matrix of the  $N^2$  interatomic vectors and a second matrix whose elements are those of the first plus the interaction under question, and picks out elements common to both. It is seen that the  $M$  function for a single-point interaction (of type  $\pm 2\mathbf{r}_a$ ) consists of peaks which define the structure about the mid-point of the interaction under question which is essentially the inversion center of the whole structure.  $N - 2$  of these  $N$  peaks are double points, and two (the ones at  $\pm 2\mathbf{r}_a$ ) are single points. The  $MA$  function will then reach a value of  $2N - 2$  at the single interactions. The  $M$  function for a double-point interaction gives  $2N - 2$  peaks which refer to the structure and inverse about the mid-point of the interaction. Of these,  $2N - 6$  are double points and the four points at  $2\mathbf{r}_a$ ,  $2\mathbf{r}_b$ ,  $\pm(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)$  are single points in the  $M$  function where the shift-vector is  $-(\mathbf{r}_a + \mathbf{r}_b)$ . It is then clear that the  $MA$  function will reach a value of  $4N - 8$  for the double interaction and  $2N - 2$  for the single interaction. In principle it follows that accumulation of minima will extract out the single interactions. For instance, if we were to accumulate minima only for all points where the  $P$  function value is greater than  $f_b^2$ , where  $f_b$  is the scattering power of some atom in a structure containing different types of atoms  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , etc., and  $f_b$  is the largest of the different quantities  $f_a$ ,  $f_b$ ,  $f_c$ , etc., it may be possible to discover all the single  $bb$  interactions.

### Direct determination of phase angles from $M$ functions

SIMANOV (1961) has derived expressions for  $\mathbf{A}$ , the real, and  $\mathbf{B}$ , the imaginary parts of the structure factor  $F(\mathbf{H})$  in terms of integrals of two  $M$  functions drawn for any two interatomic vectors, say  $\mathbf{U}_{ab}$  and  $\mathbf{U}_{cd}$ . Our  $2MA$  function may enable one to discover interatomic vectors which belong to one and the same image so that it may be possible to determine the phase angle from a single integral of a  $2M(\mathbf{r})$  function. We now outline the theory underlying this procedure together with our formulation of SIMANOV's theory, because a knowledge of the latter's work is essential to appreciate our formulae. Consider an equal-atom non-centrosymmetric structure. The minimum function  $M^I$  drawn for a vector  $\mathbf{U}_{ab}$  will give  $2N-2$  peaks at  $\pm(\mathbf{r}_i - \Delta_{ab})$ . The structure factor that corresponds to  $M^I$  is

$$F^I = \sum \exp 2\pi i(\pm \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_i \mp \mathbf{H} \cdot \Delta_{ab}).$$

The corresponding expression for  $M^{II}$  drawn for  $\mathbf{U}_{cd}$  is

$$F^{II} = \sum \exp 2\pi i(\pm \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_i \mp \mathbf{H} \cdot \Delta_{cd}).$$

We also have the relations

$$F^I = \int M^I(\mathbf{r}) \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r} d\mathbf{r}$$

$$F^{II} = \int M^{II}(\mathbf{r}) \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r} d\mathbf{r}.$$

SIMANOV's idea is to obtain  $F^I$  and  $F^{II}$  from the above integrals and calculate  $\mathbf{A}$  and  $\mathbf{B}$  from

$$F^I = \mathbf{A} \cos 2\pi \mathbf{H} \cdot \Delta_{ab} + \mathbf{B} \sin 2\pi \mathbf{H} \cdot \Delta_{ab}$$

and 
$$F^{II} = \mathbf{A} \cos 2\pi \mathbf{H} \cdot \Delta_{cd} + \mathbf{B} \sin 2\pi \mathbf{H} \cdot \Delta_{cd}$$

knowing the quantities  $\Delta_{ab}$ , etc.

Our procedure consists in extending SIMANOV's work to  $CM$  functions. The  $2M(\mathbf{r})$  function, drawn for the triangle defined by vectors  $\mathbf{U}_{ab}$  and  $\mathbf{U}_{ac}$  gives  $N$  peaks at  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a$  whence the structure factor of  $2M(\mathbf{r})$  is

$$F^{(2)} = \sum \exp 2\pi i(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_i - \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_a)$$

and the crystal-structure factor is

$$F(\mathbf{H}) = \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_a F^{(2)}.$$

$F(\mathbf{H})$  is calculated from  $F^{(2)}$  which is obtained from the integral

$$F^{(2)} = \int 2M(\mathbf{r}) \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r} d\mathbf{r}.$$



Since the quality of  $cM(\mathbf{r})$  increases with the value of  $c$ , better values of  $F(\mathbf{H})$  are obtained from higher order  $cM(\mathbf{r})$  functions. In general,

$$F^{(p)} = \int p M(\mathbf{r}) \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r} d\mathbf{r}$$

and

$$F(\mathbf{H}) = \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_a F^{(p)},$$

where  $cM(\mathbf{r})$  is the minimum function drawn for the polygon defined by the vectors  $\mathbf{U}_{ai}$ , ( $i = 1, p$ ).

### Acknowledgement

We wish to thank the National Institutes of Health for support of this research, and to thank Dr. ROBERT JACOBSON for helpful comments.

### References

- M. J. BUEGER (1951), A new approach to crystal-structure analysis. *Acta Crystallogr.* **4**, 531–544.
- R. PEPINSKY and Y. OKAYA (1956), Determination of crystal structures by means of anomalously scattered x-rays. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **42**, 286–292.
- S. RAMAN (1959), Synthesis for the deconvolution of the Patterson function. *Acta Crystallogr.* **12**, 964–975.
- MICHAEL G. ROSSMANN (1961), The position of anomalous scatterers in protein crystals. *Acta Crystallogr.* **14**, 383–388.
- V. I. SIMONOV (1961), Determination of the phases of structure amplitudes by a modification of the minimalization function. *Soviet Physics, Doklady* **6**, 98–100.

# Untersuchung des Neutronenstreuquerschnittes von schwerem Eis in der Umgebung der Braggschen Grenzwellenlänge

Von WOLFRAM GISSLER, CHRISTIAN REINSCH, TASSO SPRINGER

Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München  
und

WERNER WIEDEMANN

Kommission für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der  
Wissenschaften

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 5. September 1961)

## Abstract

The neutron scattering cross section  $\sigma_s$  of heavy ice at  $T = 4^\circ$  and  $77^\circ\text{K}$  has been measured by transmission experiments as a function of neutron wave length. It shows a soft step in the neighbourhood of  $6 \dots 8 \text{ \AA}$  which can be ascribed to the disappearance of the coherent scattering below the Bragg cut-off  $\lambda_{\text{Br}} = 2d_{\text{max}}$  ( $d_{\text{max}}$  is the maximum possible distance between the lattice planes). For  $\lambda > \lambda_{\text{Br}}$  and  $T = 4^\circ\text{K}$   $\sigma_s$  equals essentially the elastic disorder scattering of the deuterons,  $\sigma_{\text{un}}$ . It contains two parts:  $\sigma_{\text{sp}}$  from the deuteron spin, and a small contribution from an eventual orientation disorder in the lattice.  $\sigma_{\text{un}}$  has been approximately calculated according to the statistical ice model of PAULING. The difference between  $\sigma_{\text{un}}$  and the cross section for a totally regular lattice ( $\sigma_{\text{un}} = \sigma_{\text{sp}}$ ) is very small.

The experimental results are closer to the curve following the Pauling model. A reliable discrimination between the statistical Pauling model and the ordered model cannot be given with the experimental accuracy available now. Small angle scattering effects observed during the measurements have been carefully investigated.

For  $\lambda < \lambda_{\text{Br}}$   $\sigma_s$  was found to be appreciable smaller than the calculated value. It can be shown that the discrepancy is due to extinction effects. Experiments of other authors at higher temperatures are also discussed.

## Auszug

Der Neutronenstreuquerschnitt  $\sigma_s$  von schwerem Eis wurde abhängig von der Neutronenwellenlänge  $\lambda$  im Transmissionsversuch bei  $4^\circ\text{K}$  und  $77^\circ\text{K}$  experimentell bestimmt. Er zeigt in der Gegend von 6 bis 8  $\text{\AA}$  eine Stufe, welche durch das Verschwinden der kohärenten Streuung beim Überschreiten der Braggschen Grenzwellenlänge  $\lambda_{\text{Br}} = 2d_{\text{max}}$  zustande kommt ( $d_{\text{max}}$  = größter

vorkommender Netzebenenabstand). Für  $\lambda > \lambda_{\text{Br}}$  ist  $\sigma_s$  bei 4°K im wesentlichen durch die elastische Unordnungsstreuung  $\sigma_{\text{un}}$  an den Deuteronen bedingt. Sie setzt sich zusammen aus einem vom Spin herrührenden Anteil  $\sigma_{\text{sp}}$  und einem kleinen Beitrag, welcher gegebenenfalls durch die Deuteronenunordnung im Gitter bedingt ist. Die gesamte Unordnungsstreuung  $\sigma_{\text{un}}$  wurde unter Zugrundelegung des statistischen Eismodells von PAULING näherungsweise berechnet. Der Unterschied von  $\sigma_{\text{un}}$  gegenüber dem Fall eines völlig geordneten Gitters, wo  $\sigma_{\text{un}} = \sigma_{\text{sp}}$  wird, ist sehr klein.

Die Meßergebnisse liegen der Kurve für das Pauling-Modell näher als jener für ein regelmäßiges Gitter. Eine schlüssige Entscheidung für das Pauling-Modell und gegen das Modell eines völlig geordneten Gitters ist indessen bei der bisher vorliegenden Meßgenauigkeit nicht zu treffen. Die bei ungünstiger Meßgeometrie beobachteten Kleinwinkelstreueffekte werden ausführlich untersucht.

Für  $\lambda < \lambda_{\text{Br}}$  liegt  $\sigma_s$  weit unter den theoretisch berechneten Werten. Es wird gezeigt, daß die Diskrepanz von Extinktionseffekten herrührt. Vergleichsweise werden auch Messungen bei höheren Temperaturen von anderen Autoren diskutiert.

## 1. Einleitung

Die geometrische Struktur des Eis-Gitters kann heute hinsichtlich der Anordnung der *Sauerstoffatome* durch Beugungsuntersuchungen mit Röntgenstrahlen als bekannt angesehen werden<sup>1</sup>. Die Anordnung der *Protonen* bzw. *Deuteronen* zwischen den Sauerstoffatomen ist noch nicht erschöpfend geklärt. Zu deren Untersuchung ist wegen der günstigen Streueigenschaften des Deuterons die Neutronenbeugung bzw. -Streuung ein geeignetes Mittel<sup>2,3</sup>. Im Gegensatz hierzu soll in der vorliegenden Arbeit die Messung des *gesamten* Streuquerschnittes zur Untersuchung der Deuteronenanordnung verwendet werden.

Man kann sich das hexagonale Gitter des Eises aus leicht deformierten D<sub>2</sub>O-Molekülen aufgebaut denken, und zwar derart, daß jedes O-Atom in tetraedrischer Anordnung von vier Nachbar-O-Atomen umgeben ist (siehe zusammenfassende Berichte<sup>4,5</sup>). Die OD-

<sup>1</sup> W. H. BARNES, The crystal structure of ice between 0°C and -183°C. Proc. Roy. Soc. [London] A **125** (1929) 670—693.

<sup>2</sup> E. O. WOLLAN, W. L. DAVIDSON and C. G. SHULL, Neutron diffraction study of the structure of ice. Physic. Rev. **75** (1949) 1348—1352.

<sup>3</sup> S. W. PETERSON and H. A. LEVY, A single-crystal neutron diffraction study of heavy ice. Acta Crystallogr. **10** (1957) 70—76.

<sup>4</sup> P. G. OWSTON, The structure of ice-I as determined by x-ray and neutron-diffraction analysis. Phil. Mag. Suppl. **7** (1958) 171—188; J. Chim. Physique **50** (Suppl.) (1953) C-13.

<sup>5</sup> H. GRAENICHER, Gitterfehlordnung und physikalische Eigenschaften hexagonaler und kubischer Eiskristalle. Z. Kristallogr. **110** (1958) 432—471.

Brücken zeigen jeweils in Richtung der Verbindungslinien zu den Nachbar-O-Atomen, wobei stets *ein* und *nur ein* D-Atom auf einer solchen Verbindungslinie liegen darf<sup>6</sup>. Da der OD-Abstand 2,76 Å ist, existieren somit auf jeder O—O-Brücke zwei „potentielle“ Deuteronenplätze im Abstand 1,0 und 1,76 Å vom O-Atom, wovon nur einer besetzt sein darf. Die Frage, ob alle mit diesen Forderungen verträglichen Molekülorientierungen im Gitter gleich wahrscheinlich sind (PAULINGSches *statistisches Modell*), oder ob irgendeine davon bevorzugt auftritt, kann immer noch nicht zuverlässig beantwortet werden.

Es gibt zwei Möglichkeiten, experimentellen Aufschluß über die Deuteronenanordnung im Eisgitter zu erhalten:

a) Man sucht nach Effekten, welche einen regelmäßigen *Ordnungszustand* zum Ausdruck bringen. Sofern es sich um eine polare Ordnung handelte (vgl. z. B.<sup>4</sup>), sollte sich diese durch das Auftreten von Piezoelektrizität oder von Dichroismus bei der Infrarotabsorption äußern. Die Ergebnisse piezoelektrischer Messungen<sup>7,8</sup> sind nicht einheitlich, doch scheint nach neuerer Auffassung an gewöhnlichen Einkristallen keine Piezoelektrizität vorzuliegen<sup>9</sup>. Gleichmaßen wurde innerhalb der Meßgenauigkeit kein Dichroismus gefunden<sup>10</sup>. Eine Deuteronenstruktur mit einer größeren Elementarzelle als die nach BARNES<sup>1</sup> sollte sich in Neutronenbeugungsuntersuchungen zeigen, wofür keine Anzeichen bestehen<sup>3</sup>. Unstetigkeiten in der spezifischen Wärme, die auf die Einstellung eines Ordnungszustandes hinweisen würden, wurden nicht beobachtet<sup>11,12,13</sup>. GRAENICHER<sup>15</sup> hat ein Modell vorgeschlagen, welches eine polar geordnete Molekülorientierung innerhalb antiparallel zueinander orientierter Domänen zugrunde legt. Dadurch würde zwanglos das Fehlen *makroskopischer* Eigenschaften, welche auf eine Ordnung hinweisen, gedeutet.

<sup>6</sup> L. PAULING, The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement. J. Amer. Chem. Soc. **57** (1935) 2680—2684.

<sup>7</sup> F. ROSSMANN, Polare Kristallform und elektrische Erregung des Eises. Experientia (Basel) **6** (1950) 182.

<sup>8</sup> B. J. MASON and P. G. OWSTON, Ice crystals of spiral form grown from the vapour. Phil. Mag. **43** (1952) 911; S. STEINEMANN, Polare Kristallform und Piezoelektrizität des Eises. Experientia (Basel) **9** (1953) 135—136.

<sup>9</sup> D. ROSSBERG und S. MAGUN, Zur Piezoelektrizität des Eises. Naturwissenschaften **44** (1957) 59—60.

<sup>10</sup> N. OCKMAN und G. SUTHERLAND, Infra-red and Raman spectra of single crystals of ice. Proc. Roy. Soc. [London] A **247** (1958) 434—440.



b) Man sucht nach Effekten, welche Aussagen über die *Gitterunordnung* erlauben. Hierzu gehört die Nullpunktsentropie des Eises, welche nach GIAUQUE und STOUT<sup>11</sup> und LONG und KEMP<sup>12</sup> in befriedigender Übereinstimmung mit dem Wert steht<sup>6, 16</sup>, den das PAULINGSche statistische Modell liefert. Die Messung des inkohärenten Streuuntergrundes zwischen den Interferenzmaxima bei der Neutronenbeugung an schwerem Eis gibt ebenfalls Aufschluß über die Gitterunordnung. Diese Möglichkeit, welche schon WOLLAN und andere<sup>2</sup> erwähnen, ist jedoch naturgemäß ungenau, da sich die Flanken der Interferenzmaxima nahezu überlappen und bezüglich der nur ungenau bekannten Beiträge von Mehrfach- und unelastischer Streuung zu korrigieren ist.

Wesentlich empfindlicher ist die von uns angewandte Methode, nämlich die Messung des über alle Winkel integrierten Streuquerschnittes,  $\sigma_s$ , abhängig von der Neutronenwellenlänge  $\lambda$  bei tiefen Temperaturen: Bei Überschreiten der BRAGGSchen Grenzwellenlänge der Neutronen,  $\lambda_{\text{Br}} = 2d_{\text{max}}$ , verschwindet die kohärente elastische Streuung ( $d_{\text{max}} =$  größter vorkommender Netzebenenabstand).  $\sigma_s$  fällt für  $\lambda = \lambda_{\text{Br}}$  oder  $E = E_{\text{Br}}$ <sup>17</sup> stufenförmig auf einen Wert ab, welcher nur durch den gegebenenfalls vorliegenden Unordnungsbeitrag  $\sigma_{\text{un}}$  der Streuung bestimmt ist. Auf diese Weise kann man, wenn durch die Anwendung tiefer Temperaturen die unelastische Streuung sehr klein gemacht wird, Unordnungsstreubeiträge von wenigen Zehntel barn noch quantitativ bestimmen.

<sup>11</sup> W. F. GIAUQUE and J. W. STOUT, The entropy of water and the third law of thermodynamics. The heat capacity of ice from 15 to 273°K. J. Amer. Chem. Soc. **58** (1936) 1144—1150.

<sup>12</sup> E. A. LONG and J. D. KEMP, The entropy of deuterium oxide and the third law of thermodynamics. Heat capacity of deuterium oxide from 15 to 298°K. The melting point and heat of fusion. J. Amer. Chem. Soc. **58** (1936) 1829—1833.

<sup>13</sup> Zur Diskussion der von GIAUQUE und STOUT<sup>11</sup> erwähnten Trägheit in der Einstellung thermischen Gleichgewichts bei 90°K vgl.<sup>14</sup>.

<sup>14</sup> K. S. PITZER and J. POLISSAR, The order/disorder problem for ice. J. Physic. Chem. **60** (1956) 1140 — 1142.

<sup>15</sup> H. GRAENICHER, Über Struktur und Nullpunktsentropie des Eises. Helv. Physica Acta **29** (1956) 213—215.

<sup>16</sup> N. BJERRUM, Structure and properties of ice. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. **27** (1951) 1—56.

<sup>17</sup> Der Zusammenhang zwischen  $\lambda$  und der Neutronenenergie  $E$  ist  $E_{(\text{ev})} = 82 \cdot 10^{-3} / \lambda^2 (\text{\AA})$ ;  $E_{\text{Br}}$  ist die zu  $\lambda_{\text{Br}}$  gehörige Neutronenenergie; 1 barn =  $10^{-24} \text{ cm}^2$ .

Leider zeigten die erst später durchgeführten theoretischen Berechnungen (Abschnitt 2), daß der Beitrag der Gitter-Unordnungsstreuung klein ist gegenüber der Spin-Unordnungsstreuung am Deuteron,  $\sigma_{\text{sp}}$ , so daß eine Unterscheidung zwischen dem statistischen Modell und dem Fall des völlig regelmäßigen Modells ( $\sigma_{\text{un}} = \sigma_{\text{sp}}$ ) vorläufig nicht schlüssig getroffen werden konnte.

Eine frühere Messung von  $\sigma_s$  an  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $77^\circ\text{K}$  stammt von WHITEMORE und McREYNOLDS<sup>18</sup>. Um das Problem ausführlicher zu untersuchen, haben wir  $\sigma_s(E)$  bei  $77^\circ$  und  $4^\circ\text{K}$  gemessen. Der Wellenlängenbereich wurde nach oben möglichst weit ausgedehnt, um eventuelle Braggstufen einer größeren Elementarzelle als die der BARNESschen beobachten zu können.

## 2. Theorie

Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt der am Kristallgitter in eine bestimmte Richtung *elastisch* gestreuten Neutronen gilt (siehe z. B.<sup>19, 20</sup>):

$$d\sigma/d\Omega = \sum_{\alpha\beta} a_\alpha a_\beta e^{i\vec{k}(\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta)} \quad (1)$$

mit  $\vec{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ , wobei  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}_0$  die Wellenvektoren vor und nach der Streuung bedeuten. Der Debye-Waller-Faktor wurde näherungsweise gleich 1 gesetzt (siehe unten). Die Streulängen  $a_\alpha$  an den Gitterpunkten  $\mathbf{r}_\alpha$  sind nur für die *Sauerstoff*plätze eindeutig festgelegt. Die *Deuteronen*plätze sind nach dem PAULINGschen Modell in statistischer Verteilung zur Hälfte unbesetzt und zur Hälfte besetzt, wovon im Mittel  $2/3$  mit ihrem Spin parallel und  $1/3$  antiparallel zum Neutronenspin orientiert streuen. (1) ist also noch über sämtliche Besetzungen und Orientierungen zu mitteln und es ergibt sich

$$d\sigma/d\Omega = \left| \sum_{\alpha} \bar{a}_\alpha e^{i\vec{k}\mathbf{r}_\alpha} \right|^2 + \sum_{\alpha,\beta} \gamma_{\alpha\beta} e^{i\vec{k}(\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta)} \quad (2)$$

mit

$$\gamma_{\alpha\beta} = \bar{a}_\alpha \bar{a}_\beta - \bar{a}_\alpha \bar{a}_\beta. \quad (3)$$

<sup>18</sup> W. L. WHITEMORE and A. W. McREYNOLDS, Inelastic scattering of thermal neutrons produced by an electron accelerator. IS/34 (1960) (Die Berichte des „Symposium on inelastic scattering of neutrons in solids and liquids“, Wien, Oktober 1960, tragen das Kennzeichen IS/. Sie sind als Proceeding der „International Atomic Energy Agency“ veröffentlicht.)

<sup>19</sup> J. M. CASSELS, The scattering of neutrons by crystals. Progress in Nuclear Physics **1** (1950) 185.

<sup>20</sup> G. R. RINGO, Neutron diffraction and interference. Hdb. d. Physik **32** (1957) Abs. V, Determination of the structures of non-magnetic materials by neutron diffraction and refraction, 603–608.

Der erste Term in (2) gibt die Bragg-Streuung,  $d\sigma_{\text{Br}}/d\Omega$ , der zweite die Unordnungsstreuung  $d\sigma_{\text{un}}/d\Omega$ . Integration von (2) über alle Winkel gibt den gesamten elastischen Streuquerschnitt  $\sigma_{\text{el}}$ .

Zunächst sieht man, daß  $\gamma_{\alpha\beta}$  null ist, falls sich  $\alpha$  oder  $\beta$  oder beide auf Sauerstoffplätze beziehen. Im folgenden beziehen sich die Indizes  $\alpha, \beta$  stets auf Deuteronenplätze. Die  $\gamma_{\alpha\beta}$  werden in drei Stufen näherungsweise berechnet:

a) Die „nullte Näherung“ ( $\sigma_0$ ): Um den Anschluß an die gewöhnliche Theorie der inkohärenten Streuung zu erhalten, vernachlässigen wir zunächst die Korrelation zwischen den Deuteronenplätzen.

Dann ist

$$\overline{a_{\alpha\beta}} = \begin{cases} \overline{a^2} & \text{für } \alpha = \beta \\ \overline{a^2} & \text{für } \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (4)$$

und

$$\gamma_{\alpha\beta} = (\overline{a^2} - \overline{a^2}) \delta_{\alpha\beta} \quad (5)$$

mit

$$\overline{a} = (2a_+ + a_-)/6 = a_{\text{coh}}/2$$

(über alle potentiellen Deuteronen-Plätze gemittelte kohärente Streuamplitude)<sup>21</sup> und

$$\overline{a^2} - \overline{a}^2 = a_{\text{inc}}^2/2 + a_{\text{coh}}^2/4; \quad a_{\text{inc}}^2 = \frac{2}{9} (a_+ - a_-)^2.$$

In dieser Näherung für  $\gamma_{\alpha\beta}$ , die schon bei WOLLAN und anderen<sup>2</sup> und RINGO<sup>20</sup> erwähnt ist, wird die Unordnungsstreuung unabhängig von Wellenlänge und Streuwinkel.

b) Die erste Näherung („Dipolnäherung“,  $\sigma_1$ ). In Wirklichkeit liegt zwischen den Deuteronen eine doppelte Korrelation vor: (1') auf jeder O—O-Brücke liegt genau ein Deuteron; (2') in der Umgebung jedes O-Atoms (1,0 Å Abstand) liegen genau zwei Deuteronen. Eine Verbesserung der nullten Näherung ist es, die Bedingung (1') streng zu erfüllen, ohne jedoch (2') zu berücksichtigen. Dann gilt

$$\overline{a_{\alpha}a_{\beta}} = 0; \quad \gamma_{\alpha\beta} = -a_{\text{coh}}^2/4,$$

<sup>21</sup> Alle Kerndaten sind den Zusammenstellungen in<sup>22</sup> und <sup>23</sup> entnommen ( $\sigma_{\text{coh}} = 4\pi a_{\text{coh}}^2 = 5,4$  barn,  $\sigma_{\text{inc}} = 4\pi a_{\text{inc}}^2 = 2,2$  barn).  $a_+$  entspricht paralleler,  $a_-$  antiparalleler Spineinstellung von Neutron und Deuteron, vgl.<sup>24</sup>.

<sup>22</sup> D. J. HUGHES and R. B. SCHWARTZ, Neutron cross sections. BNL:325, U.S. Atomic Energy Comm. (1955).

<sup>23</sup> D. J. HUGHES, Neutron optics. New York 1954.

<sup>24</sup> D. J. HUGHES, Pile neutron research. Cambridge 1950.

falls sich  $\alpha$  und  $\beta$  auf die beiden Deuteronenplätze einer O—O-Brücke beziehen: Erfüllung von (1').

$$\overline{a_\alpha a_\beta} = \bar{a}^2; \gamma_{\alpha\beta} = 0, \quad (6)$$

falls sich  $\alpha$  und  $\beta$  auf verschiedene O—O-Brücken beziehen: Vernachlässigung von (2') (siehe Tab. 1).

c) *Weitere Approximation* („Kettennäherung“,  $\sigma_2$ ). Ein Eiskristall mit  $N$  Molekülen hat asymptotisch  $(3/2)^N$  verschiedene Deuteronen-Konfigurationen<sup>6,16</sup>. Von diesen Möglichkeiten werden diejenigen

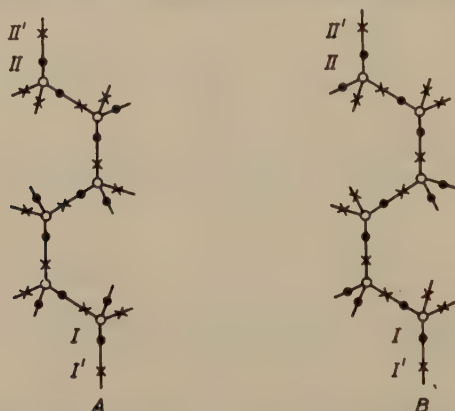


Abb. 1. Zwei herausgegriffene Ketten A und B mit verschiedenen Orientierungsmustern, ● besetzter, × unbesetzter Deuteronenplatz, ○ Sauerstoffplatz

herausgegriffen, bei denen eine bestimmte und endlich lange Kette im Kristallgitter ein vorgegebenes Muster von besetzten und unbesetzten Deuteronen-Plätzen hat (siehe Abb. 1A).

Die Zahl dieser Konfiguration sei  $\nu$ . Entsprechend gehört zu einem anderen Muster derselben Kette (Abb. 1B) eine Zahl  $\nu'$  von Konfigurationen. Wir gehen von der Hypothese aus, daß

$$\nu = \nu' \quad (7)$$

sei, das heißt: Muster A und B kommen im Kristall gleichhäufig vor.

Wenn sich die Kette ohne Kreuzungspunkt von I nach II über  $n$  Wasser-Moleküle erstreckt, so gilt: Es gibt  $(3^n - 1)/2$  Muster, bei denen Kettenanfang I und Kettenende II mit Deuteronen besetzt sind,  $(3^n - 1)/2$  Muster, bei denen Kettenanfang I und Kettenende II unbesetzt sind, und  $(3^n + 1)/2$  Muster, bei denen I oder II besetzt sind.



Mit der Hypothese (7) erhält man

$$\overline{a_I a_{II}} = a_{\text{coh}}^2 (1 - 3^{-n})/4 \quad (n \geq 1)$$

$$\overline{a_I a_{II'}} = a_{\text{coh}}^2 (1 - 3^{-n})/4 \quad (n \geq 0)$$

$$\overline{a_I a_{II'}} = \overline{a_{I'} a_{II}} = a_{\text{coh}}^2 (1 + 3^{-n})/4 \quad (n \geq 1)$$

und damit

$$\gamma_{\alpha\beta} = \mp 3^{-n} a_{\text{coh}}^2/4. \quad (8)$$

Hypothese (7) ist aus Symmetriegründen streng erfüllt für eingliedrige Ketten, daher ist (8) korrekt für  $n = 1$ . Für zweigliedrige Ketten lehrt eine Abschätzung, daß (7) bis auf wenige Prozent erfüllt ist. Bei längeren Ketten kann es jedoch starke Verletzungen von (7) geben, allerdings tragen die diesbezüglichen Glieder in (1) nicht mehr viel zum Streuquerschnitt bei. Ein Beispiel dafür ist die Kette, die sich zu einem Ring schließt; hier gehört  $\nu = 0$  zu denjenigen Mustern, die an der Nahtstelle die Bedingung (1') verletzen, während  $\nu'$  sehr groß ist bei Mustern, die auch dort noch die Bedingung (1') erfüllen.

Legt man zwei verschieden lange Ketten von  $\alpha$  nach  $\beta$ , dann erkennt man aus (8), daß die Hypothese (7) zu Widersprüchen führt. Das liegt daran, daß mindestens eine der beiden Ketten schleifenartig ist und damit entsprechend dem Obengesagten die Bedingung (7) stark verletzt ist. Man wird daher (8) durch die Zusatzvorschrift eindeutig machen, daß stets die „geradeste“, d. h. kürzeste Kette von  $\alpha$  und  $\beta$  der Berechnung von  $\gamma_{\alpha\beta}$  zugrunde zu legen ist:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \mp 3^{-n_{\min}} a_{\text{coh}}^2/4.$$

Ganz allgemein bedeutet die Postulierung von (7) folgende Näherung: Beide Bedingungen (1') und (2') werden *streng* berücksichtigt, doch wird das in (3) auftretende Mittel  $\overline{a_\alpha a_\beta}$  nicht exakt berechnet, sondern die einzelnen Konfigurationen gehen in dieses Mittel mit nicht gleichem Gewichtungsfaktor ein. Das führt zu einem systematischen Fehler für  $\gamma_{\alpha\beta}$ .

Die Koeffizienten  $\gamma_{\alpha\beta}$  sind nicht voneinander unabhängig. Liegen nämlich die Deuteronenplätze  $\alpha$  und  $\alpha'$  auf der gleichen Sauerstoffbrücke, so gilt  $\gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\alpha'\beta} = 0$ , falls  $\beta \neq \alpha, \alpha'$ . Eine analoge Gleichung gilt für die vier Deuteronenplätze, die dasselbe Sauerstoffatom tetraedrisch umgeben. Die nach der Kettenmethode gefundenen Näherungswerte erfüllen die erste Beziehung exakt, die zweite jedoch nur für kleine Gliederzahlen.

Die Ergebnisse für die  $\gamma_{\alpha\beta}$  sind in Tab. 1 zusammengestellt. Abb. 2 zeigt die daraus berechneten Unordnungs-Streuquerschnitte; dabei sind in der Kettennäherung alle Paare vernachlässigt worden, die durch mehr als ein O-Atom voneinander getrennt sind. Die Gerade  $\sigma_{\text{sp}}$  in Abb. 2 entspricht dem Fall einer beliebigen völlig *regelmäßigen*

Tabelle 1. Die Korrelationskoeffizienten  $\gamma_{\alpha\beta}$  nach Gl. (3)

| Paare<br>$\alpha-\beta$                     | $\gamma_{\alpha\beta}$  |   |   |
|---|---|---|---|
|   | Nullte Näherung<br>(Vernachlässigung<br>der Korrelationen)    | Dipol-Näherung<br>[Berücksichtigung<br>d. Bedingung (1')]     | Ketten-Näherung<br>(unkorrekte<br>Mittelbildung)              |
| O—O<br>O—O'<br>O—H                          | 0   | 0   | 0   |
| H—H   | $\frac{1}{2} a_{\text{inc}}^2 + \frac{1}{4} a_{\text{coh}}^2$ | $\frac{1}{2} a_{\text{inc}}^2 + \frac{1}{4} a_{\text{coh}}^2$ | $\frac{1}{2} a_{\text{inc}}^2 + \frac{1}{4} a_{\text{coh}}^2$ |
| H—H' mit<br>keinem                          | 0   | $-\frac{1}{4} \cdot a_{\text{coh}}^2$                         | $-\frac{1}{4} a_{\text{coh}}^2 \cdot 1$                       |
| einem                                       | 0   | 0   | $\mp \frac{1}{4} a_{\text{coh}}^2 \cdot 1/3$                  |
| zwei<br>Sauerstoff-<br>kernen<br>dazwischen | 0   | 0   | $\mp \frac{1}{4} a_{\text{coh}}^2 \cdot 1/9$                  |

*Nachtrag bei der Korrektur:* Der Beitrag der Paare, die durch mehr als ein O-Atom getrennt sind, ist möglicherweise nicht vernachlässigbar klein. Eine Erweiterung der Rechnung unter Berücksichtigung höherer Glieder ist geplant.

Besetzung des Gitters mit Deuteronen, wobei die Unordnungsstreuung gleich der Spin-Streuung allein wird.

Für die Bragg-Streuung für  $E > E_{\text{Br}}$  [Integration des ersten Teils von (2)] erhält man die bekannte Beziehung (siehe z. B.<sup>24, 25</sup>)

$$\sigma_{\text{Br}} = \frac{N_0 \lambda^2}{2} \sum_{\substack{hkl \\ (2d_{hkl} > \lambda)}} [|F|^2 M d]_{hkl} \quad (9)$$

( $N_0$  = Zahl der Elementarzellen pro Kubikzentimeter). Im speziellen Fall ergibt sich für die elastische Bragg-Streuung pro  $\text{D}_2\text{O}$ -Molekül:

$$\sigma_{\text{Br}} = 8 \sqrt{27} \sum_{\substack{\mu\nu n \\ (2d_{\mu\nu n} > \lambda)}} \left( \frac{\lambda}{2d_{\mu\nu n}} \right)^2 |F|_{\mu\nu n}^2 M_{\mu\nu n} (8\mu^2 + 24\nu^2 + 9n^2)^{-3/2} \quad (10)$$

mit den Bragg-Stufen für  $\lambda = 2d_{\mu\nu n}$ ;  $\mu, \nu, n$  sind Netzebenenindizes, von denen die ersten beiden entweder paarweise gerade oder ungerade sind.  $d_{\mu\nu n}$  sind die jeweiligen Netzebenenabstände,  $M_{\mu\nu n}$  die Multi-

<sup>25</sup> E. FERMI, W. J. STURM and R. G. SACHS, The transmission of slow neutrons through microcrystalline materials. *Physic. Rev.* **71** (1947) 589–594.

plizitäten der Netzebenenscharen,  $|F_{\mu\nu}|^2$  sind die Strukturfaktoren. Sie wurden im Sinne des Pauling-Modells berechnet, indem die potentiellen Deuteronenplätze gleichmäßig mit den mittleren Streulängen  $a_{\text{coh}}/2$  besetzt wurden. Die inelastische Streuung ist im gesamten untersuchten Bereich zu vernachlässigen. Somit wird schließlich

$$\sigma_S \simeq \sigma_{S,\text{el}} = \sigma_{\text{Br}} + \sigma_{\text{un}}, \quad (11)$$

wobei für  $E < E_{\text{Br}}$  das Glied  $\sigma_{\text{Br}}$  verschwindet. In Abb. 2 sind  $\sigma_{\text{un}}$  und für  $E < E_{\text{Br}}$   $\sigma_{\text{Br}} + \sigma_{\text{un}}$  mit  $\sigma_{\text{un}} = \sigma_2$  und  $\sigma_{\text{un}} = \sigma_{\text{sp}}$  dargestellt.

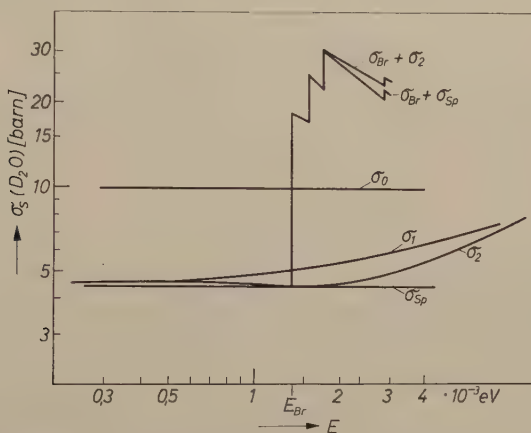


Abb. 2. Theoretischer Streuquerschnitt pro  $\text{D}_2\text{O}$ -Molekül, abhängig von der Neutronenenergie  $E$ .  $\sigma_0$  nullte Näherung,  $\sigma_1$  Dipolnäherung,  $\sigma_2$  Kettennäherung,  $\sigma_{\text{sp}}$  Spin-Unordnungsstreuung allein (entspricht völlig regelmäßigem Gitter).  $E_{\text{Br}}$  = Bragg-Energie. Unelastische Streuung vernachlässigt und Debye-Waller-Faktor  $e^{-2W} = 1$  gesetzt

Die Abschätzung der unelastischen Streuung erfolgt durch näherungsweise Übertragung der von KOTHARI und SINGWI<sup>26</sup> hergeleiteten Formeln auf Eis. Für dessen effektive Debye-Temperatur wurde  $\theta = 237^\circ\text{K}$  gesetzt (vgl. ZAJAC<sup>27</sup> und Zusammenstellung<sup>28</sup>). Es ergab sich, daß die unelastische Streuung bei  $4^\circ\text{K}$  weniger als  $0,5\%$  von  $\sigma_s$  ausmacht.

<sup>26</sup> L. S. KOTHARI and K. S. SINGWI, One-phonon cross sections. Solid State Physics 8 (1959) 131–137.

<sup>27</sup> A. ZAJAC, Thermal motion in ice and heavy ice. J. Chem. Physics 29 (1958) 1324–1327.

<sup>28</sup> T. SPRINGER, Die Streuung von langsamen Neutronen an Wasser, Eis und Wasserdampf. Nukleonik 3 (1961) 110–131.

Dem Einfluß der Nullpunktschwingung auf die elastische Unordnungsstreuung kann durch Multiplikation von  $\sigma_{\text{un}}$  mit dem über alle Raumwinkel-elemente  $d\Omega$  gemittelten Debye-Waller-Faktor

$$\frac{1}{4\pi} \int_{(4\pi)} e^{-k^2 u^2} d\Omega = 1 - 4mu^2 E/\hbar^2 \quad (12)$$

näherungsweise Rechnung getragen werden;  $m$  ist die Neutronenmasse,  $u$  die mittlere Schwingungsamplitude der Deuteronen (vgl. die diesbezügliche experimentelle Untersuchung am nur inkohärent streuenden gewöhnlichen Eis bei  $4^\circ\text{K}^{29}$ , wo sich  $u = 0,19 \text{ \AA}$  ergeben hat). Eine Abschätzung zeigt, daß die Abnahme von  $\sigma_s$  mit zunehmender Energie  $E$  gemäß (12) im ganzen Bereich  $E < E_{\text{Br}}$  nur etwa 3% beträgt. Sie wurde in Abb. 2 vernachlässigt. Für  $E > E_{\text{Br}}$  dürfte die Vernachlässigung des Debye-Waller-Faktors sicherlich weniger als 10% ausmachen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Der Streuquerschnitt  $\sigma_s$  wurde durch einen Transmissionsversuch bestimmt. Es gilt unter Vernachlässigung der sehr geringen Absorption ( $\simeq 5 \cdot 10^{-3}$  barn bei  $10^{-3} \text{ eV}$ ):

$$\sigma_s Nd = \ln(I_0/I). \quad (13)$$

$I_0$  ist die Neutronenintensität hinter der leeren,  $I$  die Intensität hinter der gefüllten Küvette;  $d$  ist die Schichtdicke, die rund 40 mm gewählt wurde, und  $N$  die Moleküldichte.

Abb. 3 zeigt die Meßanordnung. Sie besteht aus einem Heliumkryostaten mit der Eisküvette, einem Borzählrohr zur Messung von  $I$  und einem Monitorzählrohr zur Überwachung der einfallenden Intensität. Die Monochromatisierung der Neutronen erfolgte mit dem mechanischen Monochromator am FRM-Reaktor<sup>30</sup>.

Das schwere Wasser wurde zunächst mit flüssigem Stickstoff eingefroren und dann mit flüssigem Helium auf  $4^\circ\text{K}$  abgekühlt. Das Eis wächst von der Küvettenwand unter Verdrängung des Wassers muldenförmig zur Küvettenmittelebene hin. (Die Küvette wurde nicht bis oben hin gefüllt.) Die Eisdichte wurde gleich 20/18 von jener des  $\text{H}_2\text{O}$ -Eises am Gefrierpunkt,  $0,916 \text{ g/cm}^3$  gesetzt<sup>31</sup>; der Kontraktion des Eiszylinders beim Abkühlen auf  $4^\circ\text{K}^{32}$ , von welcher sich unter der näherungsweisen Annahme isotropen Verhaltens zwei

<sup>29</sup> T. SPRINGER und W. WIEDEMANN, Untersuchung des Streuquerschnittes von Eis für sehr langsame Neutronen bei  $4^\circ\text{K}$ . Z. Physik **164** (1961) 111–119.

<sup>30</sup> P. HÖHNE, Ein mechanischer Geschwindigkeitsselektor für subthermische Neutronen und seine Anwendung bei der Messung der totalen Wirkungsquerschnitte von Kadmium, Samarium, Europium und Gadolinium. Ann. Physik **7** (1961) 50–65.

<sup>31</sup> N. E. DORSEY, Properties of ordinary water substance. New York 1957.

<sup>32</sup> Etwa  $\delta V/V \simeq -0,02 \dots -0,03$  (aus Angaben bei DORSEY<sup>31</sup> extrapoliert).



Drittel in der Strahlrichtung [d. h. auf  $Nd$  in (13)] auswirken, wurde durch eine Korrektur Rechnung getragen. Durch Vorversuche wurde sichergestellt, daß sich das Gleichgewicht mit dem Heliumbad innerhalb der Meßgenauigkeit eines Konstantan-Manganin-Differentialthermoelementes eingestellt hatte.

Der Reinheitsgrad des schweren Wassers betrug 99,96%. Durch Messung von  $\sigma_s$  nach dem Schmelzen des Eises (und Vergleich mit den in der Literatur<sup>22</sup> angegebenen  $\sigma_s$ -Werten, konnte nach jeder Messung geprüft werden, ob die Reinheit innerhalb 0,1% die gleiche geblieben sei. Eine zusätzliche Verunreinigung von beispielsweise 0,1% ergäbe 0,25 barn, da  $\sigma(\text{H}_2\text{O}, \text{flüssig}, 10^{-3} \text{ eV})$

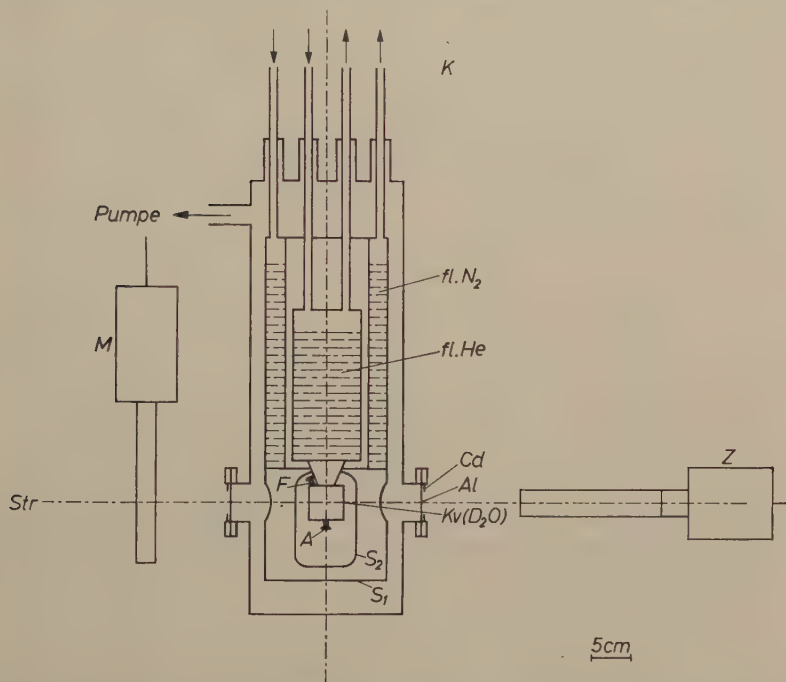


Abb. 3. Meßanordnung. *Str* Neutronenstrahl, *K* Kryostat, *Z* Meßzählrohr, *M* Intensitätsmonitor, *Kv*( $\text{D}_2\text{O}$ ) Eisküvette, *S*<sub>1</sub> Kupferschirm, *S*<sub>2</sub> adiabatischer Schirm aus Al-Folie; *F*, *A* Füll- und Ablasschraube, *Al* + *Cd*: Al-Fenster mit Kadmiumblende

$\simeq 250$  barn ist; das ist gegenüber  $\sigma(\text{D}_2\text{O}, \text{flüssig}) \simeq 20$  barn gerade noch feststellbar. Dem entspräche in der festen Phase, wo  $\sigma(\text{H}_2\text{O}) \simeq 150$  barn ist, ein Verunreinigungsbeitrag von etwa 0,15 barn. Mit einer Unsicherheit in  $\sigma_s$  von 0,15 barn infolge von  $\text{H}_2\text{O}$ -Verunreinigungen muß daher möglicherweise gerechnet werden. Dazu kommt eine Unsicherheit von höchstens  $\pm 2\%$  aus  $Nd$  und für  $E < 4 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$  ein statistischer Fehler von etwa 3%.

Abb. 4 zeigt die Ergebnisse für  $77^\circ$  und  $4^\circ \text{K}$ . Die eingetragenen Punkte sind Mittelwerte aus drei bzw. zwei unabhängigen Messungen.

a) *Bragg-Bereich*,  $E > E_{\text{Br}}$ : Es zeigt sich, daß die Flanke der gemessenen Kurve ungefähr bei der richtigen Energie liegt. Trotz der schlechten Auflösung des Monochromators ( $\Delta E/E \simeq \pm 20\%$ ) steht fest, daß  $\sigma_s$  viel kleiner ist und anders verläuft als die berechnete Kurve  $\sigma_{\text{Br}} + \sigma_2$  in Abb. 2 angibt. Dies läßt auf erhebliche Extinktion in den Mikrokristallen des Eises schließen. Auf die Tatsache, daß natürlich gewachsenes Eis eine besonders perfekte Kristallstruktur besitzt, hat bereits LONSDALE<sup>33</sup> hingewiesen. Mit dieser Erklärung

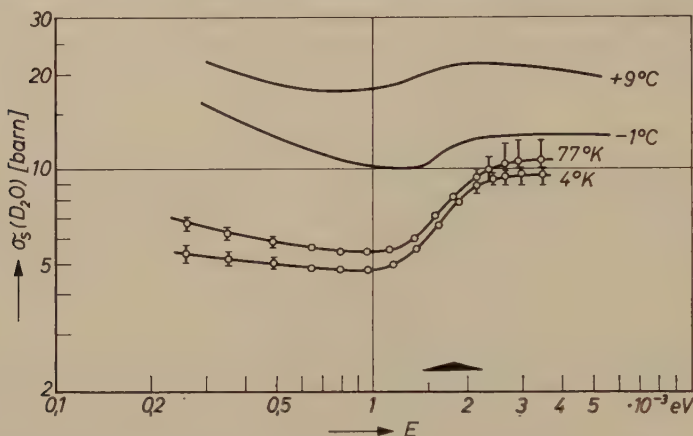


Abb. 4. Experimenteller Streuquerschnitt bei verschiedenen Temperaturen. Meßpunkte sind Mittelwerte aus verschiedenen Messungen; die Fehlerbalken geben die maximal beobachteten (systematischen) Abweichungen der Messungen untereinander an. Dreiecksbasis beschreibt Energieauflösung. Kurven ohne

Eintrag von Punkten nach den Meßwerten von WHITTEMORE und McREYNOLDS<sup>18</sup>

steht auch im Einklang, daß die verschiedenen Messungen für  $E > E_{\text{Br}}$  große Abweichungen untereinander zeigten, die mit Sicherheit außerhalb der experimentellen Fehler liegen (vgl. die Fehlerbalken in Abb. 4): Da die Extinktion von der Mikrokristallgröße abhängt, sind diese Schwankungen erklärlich, weil der Einfriervorgang bei jedem Experiment naturgemäß etwas anders verläuft<sup>34</sup>. Eine

<sup>33</sup> K. LONSDALE, Divergent-beam x-ray photography of crystals. Phil. Transact. [London] **240** (1947) 219–250.

<sup>34</sup> Eine alternative Erklärung der Diskrepanz wäre die Ausbildung von vorzugsweise orientierten Kristallbereichen in der Probe, wodurch gewisse Reflexe in der Summe (10) ausfallen könnten. Die verbleibende Diskrepanz im Pulver-Versuch in Abb. 5 zeigt jedoch, daß dieser Effekt nicht allein für die Diskrepanz verantwortlich sein kann.

direkte experimentelle Bestätigung für die gegebene Deutung der Diskrepanz lieferte folgender Versuch: Das Eis wurde unter geeigneten Schutzmaßnahmen in einer mit flüssigem  $N_2$  gekühlten Mühle auf Korngrößen zwischen  $10^{-4}$  und einigen  $10^{-3}$  cm zerkleinert. (Die Korngrößen wurden im Mikroskop gemessen.) Die Pulverdichte wurde durch Wägen bestimmt, wobei eine abschraubbare Kuvette verwendet wurde; eine Indiumfolie sorgte hier für guten Wärmekontakt. Der mit diesem Pulver erhaltene Streuquerschnitt, siehe

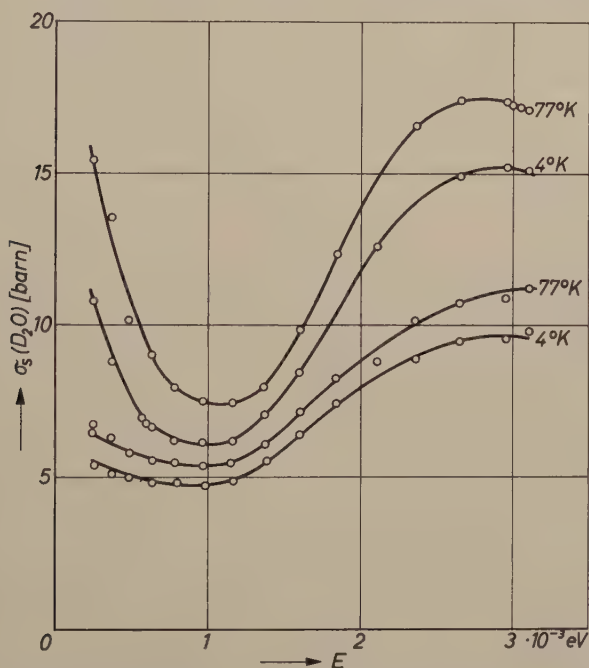


Abb. 5. Experimenteller Streuquerschnitt für fein gemahlenen Eisstaub (oberes Kurvenpaar) und für kompaktes Eis (unten). Zur stärkeren Hervorhebung des Unterschiedes in linearer Darstellung

Abb. 5, war für  $E > E_{Br}$  erheblich größer als der des kompakten Eises [jedoch immer noch beträchtlich kleiner als die Theorie verlangt, da ein beträchtlicher Volumenanteil der Körner noch Abmessungen von der Größenordnung der Neutronen-Eindringtiefe hatte; vgl. die diesbezügliche Abschätzungsformel in <sup>25</sup>, Gl. (9)]. Weitere Bragg-Stufen, die auf eine größere Elementarzelle als die des statistischen Modells hinweisen könnten, waren nicht zu erkennen.

b) *Bereich  $E < E_{\text{Br}}$* : Der Unterschied zwischen der 77°- und der 4°K-Kurve rührt vom unelastischen Streuquerschnitt her, seine Größe ( $\sim 1$  barn) stimmt ungefähr mit unserer Abschätzung nach<sup>26</sup> überein; bei 4°K ist er praktisch verschwunden und es ist  $\sigma_s = \sigma_{\text{un}}$  (vgl. Ende von Abschnitt 2). Der von der theoretischen Kurve abweichende gleichmäßige Anstieg von  $\sigma_s$  mit abnehmender Energie wird höchstwahrscheinlich durch Kleinwinkelstreuung hervorgerufen. Sie folgt aus der vielfachen Brechung und Beugung der Neutronen an kleinen Rissen und Hohlräumen im Eis; das Vorhandensein solcher Inhomogenitäten wird bestätigt durch die starke Trübung, welche das polykristalline Eis bei tieferen Temperaturen zeigte.

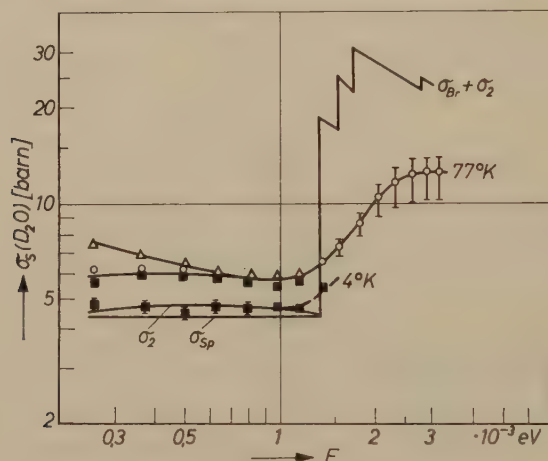


Abb. 6. Experimenteller Streuquerschnitt, Zählrohrstirnseite nur 8 cm Abstand vom Küvettenfenster; bei verschiedenen Strahldurchmessern:  $\Delta$  1,5 cm;  $\circ$  1,0 cm;  $\blacksquare$  0,5 cm;  $\sigma_2$  theoretisch für statistisches Modell und  $\sigma_{\text{sp}}$  für völlig regelmäßiges Gitter (aus Abb. 2).  $\sigma_{\text{Br}}$  = Bragg-Streuung

Der besonders starke Anstieg von  $\sigma_s$  für  $E < E_{\text{Br}}$  bei der Eis-Pulver-Messung in Abb. 5 ist durch Kleinwinkelstreuung an den kleinen Körnern zu verstehen<sup>35</sup>. Das Vorliegen der Kleinwinkelstreuung wurde hier durch die Messung des Neutronenstrahl-Querschnittes hinter der Probe bei  $2,3 \cdot 10^{-3}$  und  $0,6 \cdot 10^{-3}$  eV direkt bestätigt: Es ergab sich, insbesondere im letzteren Falle, eine deutliche Verbreiterung gegenüber dem Fall der leeren Küvette.

<sup>35</sup> Eine ausführliche Behandlung der Kleinwinkelstreuung von Neutronen an Pulvern findet man bei R. J. WEISS, Small angle scattering of neutrons, Physic. Rev. 83 (1951) 379—389.



Eine merkliche Verringerung der Kleinwinkelstreuung am kompakten Eis brachte die Verengung des Strahlquerschnittes von 1,5 auf 1 cm sowie eine Verkürzung des Abstandes zwischen Zählrohrstirnfläche und Küvettenfenster von etwa 30 cm auf 8 cm. Dadurch wird ein großer Teil der um kleine Winkel gestreuten Neutronen noch vom Zählrohr erfaßt, so daß nur die „normale“ Streuung (d. h. die einigermaßen isotrope Unordnungsstreuung) zur Strahlschwächung und damit zur Meßgröße  $\sigma_s$  beiträgt. Dies zeigen die Messungen in Abb. 6: Der Anstieg bei  $E < E_{\text{Br}}$  ist verschwunden und es scheint eine Annäherung der Meßkurve für 4°K an die theoretische Kurve  $\sigma_s$  stattzufinden. Eine weitere Verengung des Strahlquerschnittes brachte, wie Abb. 6 zeigt, keine merkliche Änderung mehr.

Die Fehlergrenzen der Messung, insbesondere die Unsicherheit hinsichtlich der möglicherweise noch vorhandenen Kleinwinkelstreuung lassen im Bereich  $E < E_{\text{Br}}$  vorläufig noch keine schlüssige Entscheidung zwischen den beiden nahe benachbarten Kurven  $\sigma_2$  (statistisches Gitter) und  $\sigma_{\text{sp}}$  (völlig regelmäßiges Gitter) zu. Durch eine Verbesserung der Meßgenauigkeit sowie durch geeignete Beeinflussung des Gefriervorganges zur Erzielung eines homogenen Eises soll versucht werden, genauere Aussagen zu erhalten.

Vergleichsweise sind in Abb. 4 auch die Kurven für  $-1^\circ$  und  $+9^\circ\text{C}$  nach<sup>18</sup> eingetragen. Bei  $-1^\circ\text{C}$  ist die Bragg-Flanke nur mehr schwach ausgeprägt, was von der Zunahme der unelastischen und der Abnahme der elastischen Streuung herrührt. Auch die Kurve für die *flüssige* Phase zeigt die schwache Andeutung einer Flanke für eine ähnliche Wellenlänge wie beim Eis. Nach LARSSON<sup>36</sup> besitzt die Streuwinkelverteilung an flüssigem  $\text{D}_2\text{O}$  ein ausgeprägtes Interferenzmaximum für einen Konus mit einem Öffnungswinkel  $\alpha$  gemäß  $\frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \simeq 2 \text{ \AA}^{-1}$ . Für ein  $\lambda$ , bei welchem  $\alpha$  gerade  $180^\circ$  überschreitet, kann dieses Maximum nichts mehr zu  $\sigma_s$  beitragen. Der Wendepunkt in  $\sigma_s(E)$  müßte sonach ungefähr bei  $\lambda = 4\pi/2 = 6,3 \text{ \AA} \simeq 2 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$  liegen. Die starke Zunahme von  $\sigma_s$  beim Übergang von der festen zur flüssigen Phase rührt von der Zunahme der elastischen Unordnungsstreuung und vor allem von der Zunahme der unelastischen Streuung infolge der Änderung der Debye-Temperatur beim Schmelzen her, welche hierbei auf Grund unserer Diskussion<sup>28</sup> der vorliegenden Daten an  $\text{H}_2\text{O}$  (insbesondere<sup>36</sup>) von  $215^\circ\text{K}$  auf etwa  $130^\circ\text{K}$  abnimmt. Die Änderung

<sup>36</sup> K. E. LARSSON, S. HOLMRYD and K. OTNES, Cold neutron scattering experiments on light and heavy water. IS/15 (1960).

der unelastischen Streuung *allein* wurde schon früher am inkohärent streuenden  $\text{H}_2\text{O}$  beobachtet<sup>37</sup>, wo die relative Änderung von  $\sigma_s$  beim Schmelzen erheblich kleiner als bei  $\text{D}_2\text{O}$  ist.

Herrn Professor H. MAIER-LEIBNITZ danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. DACHS für die Anregung zu der „Dipolnäherung“ in Abschnitt 2.

---

<sup>37</sup> K. HEINLOTH, Streuung subthermischer Neutronen an  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Z. Physik **163** (1961) 218–229. — K. HEINLOTH und T. SPRINGER, The measurements of the total cross section of  $\text{H}_2\text{O}$  between  $-100$  and  $+200^\circ\text{C}$  with very slow neutrons. IS/6 (1960).

# The crystal structure of tellurium dioxide. A redetermination by neutron diffraction

By JANUSZ LECIEJEWICZ\*

Institute for Nuclear Research, Warszawa, Poland

With 2 figures

(Received March 13, 1961)

## Auszug

Die früher von STEHLIK und BALAK röntgenographisch bestimmte Kristallstruktur des tetragonalen Tellurdioxydes wurde mit thermischen Neutronen untersucht. Die Raumgruppe ist  $P4_12_12$  oder  $P4_32_12$ . Die Gitterkonstanten ergaben sich zu

$$a = 4,796 \text{ \AA}, c = 7,626 \text{ \AA}, c:a = 1,59.$$

Es wurden neue Atomparameter für Sauerstoff angegeben. Das Koordinationspolyeder des Tellurs ist eine gestörte tetragonale Pyramide mit Te an der Spitze. Die Te—O-Abstände betragen 1,91 Å (zweimal) und 2,09 Å (zweimal). Die Pyramiden sind durch gemeinsame O-Atome miteinander verbunden. Die geometrische Ähnlichkeit mit dem Rutiltyp wird diskutiert.

## Abstract

The crystal structure of tetragonal tellurium dioxide was studied using neutron diffraction. The space group is either  $P4_12_12$  or  $P4_32_12$ . The lattice constants are:

$$a = 4.796 \text{ \AA}, c = 7.626 \text{ \AA}, c/a = 1.59.$$

New oxygen-atom parameters were determined. The coordination polyhedron of the tellurium atom is a distorted square pyramid with Te at the apex. The Te—O distances are: 1.91 Å (twice) and 2.09 Å (twice). The pyramids are linked by common oxygen atoms. The geometrical similarity to the rutile type is discussed.

## Introduction

The oxides of elements (e.g. As, Se, Sb, Te) which occur on the borderline between the metals and the non-metals are of particular crystal-chemical interest. Infinite linear molecules were found in the

---

\* Now at the Institute for Atomenergi, Kjeller Research Establishment, Lillestrøm, Norway.

structures of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ <sup>1</sup> and  $\text{SeO}_2$ <sup>2</sup>, whereas in  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  and  $\text{As}_4\text{O}_6$ <sup>3</sup>—even finite molecules occur. On the other hand tellurium dioxide was reported by GOLDSCHMIDT<sup>4</sup> to have a typical ionic structure  $C4$ —rutile type, space group  $P4_2/mnm$ . This structure was later redetermined by STEHLIK and BALAK<sup>5</sup> by the trial and error method using single-crystal x-ray data. The  $c$  parameter of the original rutile-type unit cell was found to be doubled. As a consequence the space group was changed to either  $P4_12_12 - D_4^4$  or  $P4_32_12 - D_4^3$ . The positions of the tellurium atoms were determined from a consideration of the intensities. The oxygen-atom parameters were found mainly by spatial considerations, for the large scattering power for x-rays of Te as compared to O diminishes considerably the accuracy of the oxygen-parameter determination. On the contrary, for thermal neutrons the scattering amplitudes for both elements are almost the same.<sup>6</sup> This, as well as the independence of the neutron-scattering amplitude on scattering angle and the much larger accuracy of intensity measurements by counter techniques enable a more accurate determination of the oxygen-atom positions. A neutron-diffraction study was therefore undertaken.

### Experimental procedure

Analytical grade (Kahlbaum)  $\text{TeO}_2$  was recrystallized by fusion. 200 mesh powder contained in a cylindrical sample holder 20 mm in diameter and 45 mm high was used for the diffraction measurements. An x-ray pattern ( $\text{CuK}\alpha$ , Ni-filtered radiation) showed the presence of a  $\text{TeO}_2$  phase only. The lattice constants were determined

<sup>1</sup> M. J. BUEGER and S. B. HENDRICKS, The crystal structure of valentinite (orthorhombic  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). *Z. Kristallogr.* **98** (1938) 1–30.

<sup>2</sup> J. D. McCULLOUGH, The crystal structure of selenium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 789–794.

<sup>3</sup> K. E. ALMIN and A. WESTGREN, The lattice parameters of cubic  $\text{As}_2\text{O}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . *Ark. Kemi Min. Geol.* **15 B** (1942) No. 22, 1–7.

<sup>4</sup> V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochemische Verteilungsgesetze VI. — Measurements by W. H. ZACHARIASEN. Reported in Strukturbericht* **1** (1931) 211.

<sup>5</sup> B. STEHLIK and L. BALAK, Kryštalová štruktúra kysličníka telúričitého. *Chemické Zvesti* **2** (1848) 6–12, 23–45, 69–79.

<sup>6</sup> The neutron scattering amplitudes were taken from a compilation of scattering cross-sections by D. I. HUGHES and R. B. SCHWARTZ (1958), *Neutron cross sections*, 2nd ed., Upton, New York, Brookhaven National Laboratory. The coherent scattering amplitudes  $b_{\text{Te}} = 0.51 \cdot 10^{-12}$  cm for tellurium and  $b_{\text{O}} = 0.58 \cdot 10^{-12}$  cm for oxygen were used for calculations.



Table 1. *Cell dimensions for TeO<sub>2</sub>*

|                                | <i>a</i>      | <i>c</i>      | <i>c/a</i> |
|--------------------------------|---------------|---------------|------------|
| GOLDSCHMIDT <sup>4</sup>       | 4.79 Å        | 3.77 Å        | 0.79       |
| STEHLIK and BALAK <sup>5</sup> | 4.805         | 7.609         | 1.58       |
| Present study                  | 4.796 ± 0.002 | 7.626 ± 0.002 | 1.59       |

in a focussing camera with symmetrical film arrangement and are listed in Table 1, together with previous results.

Neutron powder diffraction measurements were performed on the neutron spectrometer<sup>7</sup> placed at the No. 2 hole of the Swierk reactor

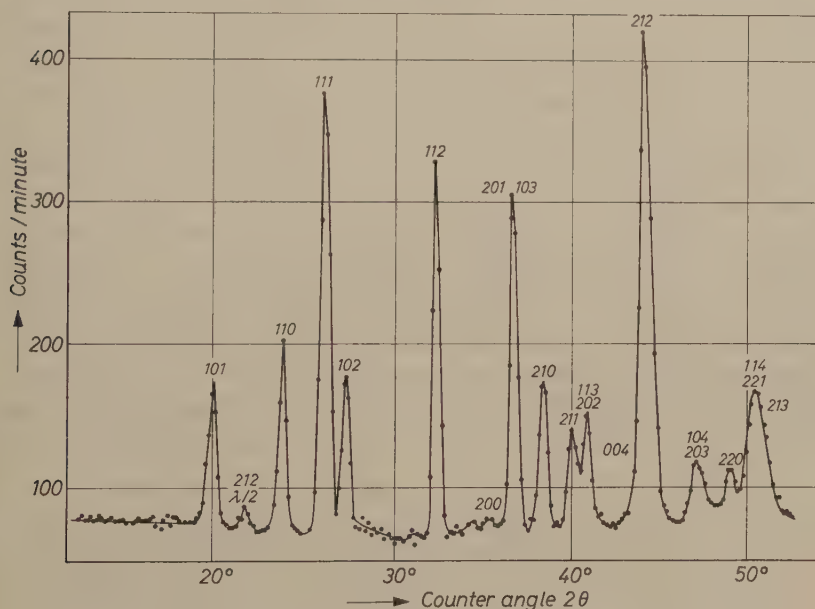


Fig. 1. The neutron diffraction pattern of TeO<sub>2</sub> ( $\lambda = 1.41$  Å)

“EWA” running at a power of 2 MW. Measurements were repeated twice using 1.41 Å neutrons reflected from an Al monochromator cut along the (111) plane. The proportion of second-order radiation in the monochromatic beam was measured to be 5%. The data were recorded automatically<sup>8</sup>. Measurements were made up to  $2\theta = 52^\circ$ , since only in this region well-resolved peaks were present. A collimator with an angular resolution of  $20'$  was placed in the reactor hole, and a second one with the same resolution between the sample and the counter.

<sup>7</sup> K. BLINOWSKI (1958), Unpublished work.

Counts were taken for 10 minutes at 10' intervals in scattering angle. The statistical counting error was about 2% for the peaks and 3.5% for the background. A neutron-diffraction pattern for  $\text{TeO}_2$  is shown in Fig. 1. Integrated intensities were obtained by measuring the areas under the peaks. In comparing measured intensities with their calculated values relative intensities were obtained using one of the peaks as reference. The temperature factor was omitted since only low-angle reflections were used.

### Results

The neutron-diffraction pattern of  $\text{TeO}_2$  was successfully indexed on a  $c$ -axis doubled cell with dimensions given above. In this way STEHLIK and BALAK's cell was confirmed. The observed integrated intensities were compared with  $jF^2_{\text{calc}}$  after correction for scale and Lorentz factors. The oxygen parameters were obtained by trial and error procedure. In the first stage  $x$  and  $y$  parameters were found assuming the intensity of the (200) reflection to be zero. Then the  $jF^2(110)$  and  $jF^2(210)$  were calculated and their ratio compared with the observed value. In the second stage the  $z$  parameters were derived using the rest of the peaks. The tellurium atom parameter was also varied. The best agreement between observed and calculated  $jF^2$  values was obtained for the atomic coordinates listed in Table 2. The calculated and observed  $jF^2$  values are compared in Table 3 with those calculated using STEHLIK and BALAK's parameters given in Table 2.

Table 2. Atomic coordinates in tellurium dioxide.

|    |     | Present study     | STEHLIK and BALAK |
|----|-----|-------------------|-------------------|
| Te | $x$ | $0.020 \pm 0.003$ | $0.030 \pm 0.001$ |
| O  | $x$ | $0.142 \pm 0.002$ | 0.177             |
|    | $y$ | $0.268 \pm 0.002$ | 0.227             |
|    | $z$ | $0.182 \pm 0.002$ | 0.217             |

Space group  $P4_12_12$  or  $P4_32_12$ , four units  $\text{TeO}_2$  per cell;

4 Te in (a):  $x, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}$ .

8 O in (b):  $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}+z; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z;$   
 $y, x, \bar{z}; \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{4}-z^0$ .

<sup>8</sup> D. A. O'CONNOR and K. BLINOWSKI, An automatic timing and recording circuit for use with a neutron crystal spectrometer. *Acta Physica Polon.* **16** (1957) 293-298.

<sup>9</sup> International tables for x-ray crystallography, Vol. 1. Kynoch Press, Birmingham (1952) p. 182.

Table 3. *Neutron diffraction data for TeO<sub>2</sub>*

| hkl | $jF_{\text{obs.}}^2$ | $jF_{\text{calc.}}^2$ | $jF_{\text{calc.}}^2$<br>for Stehlik and Balak<br>parameters | hkl | $jF_{\text{obs.}}^2$ | $jF_{\text{calc.}}^2$ | $jF_{\text{calc.}}^2$<br>for Stehlik and Balak<br>parameters |
|-----|----------------------|-----------------------|--|-----|----------------------|-----------------------|--|
| 101 | 9                    | 9.07                  | 4.45   | 211 |                      | 29.28                 | 7.20   |
| 110 | 15                   | 11.53                 | 20.48  | 113 | 62                   | 45.75                 | 1.75   |
| 111 | 45                   | 40.56                 | 14.37  | 202 |                      | 14.72                 | 5.71   |
| 102 | 17                   | 12.30                 | 4.58   | 004 |                      | 3.96                  | 0.86   |
| 112 | 48                   | 43.39                 | 106.75   | 212 | 200                  | 199.16                | 176.25   |
| 200 | 2                    | 2.40                  | 12.06  | 104 |                      | 195.20                | 122.75   |
| 201 | 57                   | 64.99                 | 23.26  | 203 |                      | 22.41                 | 2.08   |
| 103 |                      |                       | 15.90  | 220 | 24                   | 15.20                 | 0.26   |
| 210 |                      |                       | 45.85  | 114 |                      | 34.88                 | 79.80  |
|     | 31                   | 29.89                 |  | 221 | 98                   | 33.68                 | 37.57  |
|     |                      |                       |  | 213 |                      | 23.60                 | 23.61  |
|     |                      |                       |  |     |                      | 40.10                 | 25.28  |

The discrepancy factor defined as

$$R = \frac{\sum |jF_{\text{obs.}}^2 - jF_{\text{calc.}}^2|}{\sum jF_{\text{obs.}}^2}$$

is 0.097 for the proposed structure;  $R = 0.50$  was found for STEHLIK and BALAK's structure.

Table 4. *Interatomic distances and interbond angles in TeO<sub>2</sub>* (for numbering of atoms see Fig. 2)

| TeO <sub>4</sub> pyramids           |                   |   |         |
|-------------------------------------|-------------------|---|---------|
| Atoms:                              |                   |   |         |
| Te <sub>II</sub> —O <sub>III</sub>  | 1.91 Å            | O <sub>III</sub> —Te <sub>II</sub> —O <sub>IV</sub> | 90.9° Å |
| Te <sub>II</sub> —O <sub>IV</sub>   | 1.91              | O <sub>II</sub> —Te <sub>II</sub> —O <sub>V</sub>   | 162.6°  |
| Te <sub>II</sub> —O <sub>II</sub>   | 2.09              | O <sub>II</sub> —Te <sub>II</sub> —O <sub>III</sub> | 98.7°   |
| Te <sub>II</sub> —O <sub>V</sub>    | 2.09              | O <sub>II</sub> —Te <sub>II</sub> —O <sub>IV</sub>  | 86.7°   |
| O <sub>II</sub> —O <sub>III</sub>   | 2.65              |   |         |
| O <sub>IV</sub> —O <sub>V</sub>     | 2.65              |   |         |
| O <sub>II</sub> —O <sub>IV</sub>    | 2.75              |   |         |
| O <sub>III</sub> —O <sub>V</sub>    | 2.75              |   |         |
| O <sub>III</sub> —O <sub>IV</sub>   | 2.90              |   |         |
| O <sub>II</sub> —O <sub>V</sub>     | 4.12              |   |         |
| Other interatomic distances         |                   |   |         |
| O <sub>II</sub> —O <sub>V'</sub>    | 2.97 Å            | Te <sub>II</sub> —O <sub>VIII</sub>                 | 2.89 Å  |
| O <sub>II</sub> —O <sub>III'</sub>  | 3.56              | Te <sub>II</sub> —O <sub>VII</sub>                  | 2.89    |
| O <sub>II</sub> —O <sub>II''</sub>  | 3.59              | Te <sub>II</sub> —O <sub>II</sub> —Te <sub>II</sub> | 169.0°  |
| O <sub>II</sub> —O <sub>V'''</sub>  | 3.59              |   |         |
| O <sub>II</sub> —O <sub>VII</sub>   | 3.81              |   |         |
| O <sub>II</sub> —O <sub>VII'</sub>  | 3.81              |   |         |
| Te—Te distances                     |                   |   |         |
| Te <sub>II</sub> —Te <sub>IV</sub>  | 3.81 Å (twice)    |   |         |
| Te <sub>II</sub> —Te <sub>I</sub>   | 3.78 (four times) |   |         |
| Te <sub>II</sub> —Te <sub>III</sub> | 4.00 (four times) |   |         |

### Discussion of the structure

The principal interatomic distances and bond angles as obtained from the final atomic coordinates (see Table 2) are listed in Table 4. The atomic arrangement in the unit cell of  $\text{TeO}_2$  as found by neutron study is shown in Fig. 2.

In the previous structure<sup>5</sup> each Te atom was linked to 4 oxygen atoms at a distance of 2.04 Å. Two more oxygen atoms were at 2.67 Å. The interesting feature of the atomic arrangement as found by the

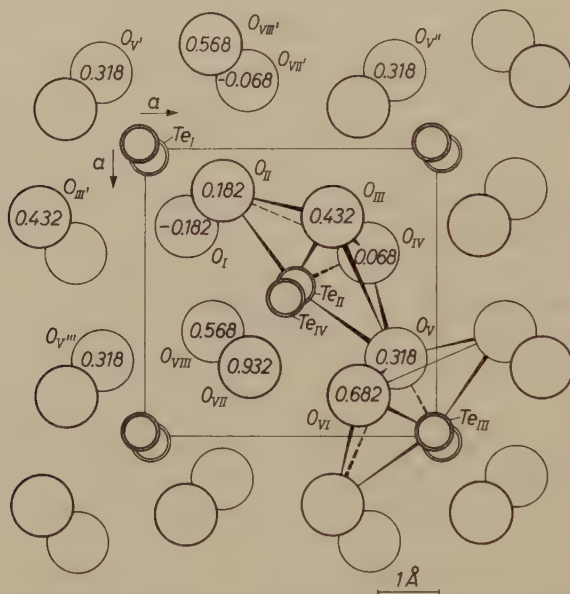


Fig. 2. A unit cell of  $\text{TeO}_2$  projected down the  $c$  axis. Doubled circles represent tellurium atoms. Fractions show  $z$  coordinates.

present investigation is the two very short  $\text{Te}_\text{I}-\text{O}_\text{I}$  and  $\text{Te}_\text{I}-\text{O}_\text{II}$  (for numbering of atoms see Fig. 2) distances which suggest that the bonding is here predominantly covalent. The predicted interatomic distances for covalently bonded tellurium and oxygen is

$$d_{\text{Te-O}} = R_{\text{Te}} + R_{\text{O}} = 1.37 + 0.66 = 2.03 \text{ Å}^{10}.$$

<sup>10</sup> Normal covalent radii (PAULING and HUGGINS) are taken from LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Band 1, 4. Teil (Kristalle), p. 525, Springer, Berlin 1955,



Correcting for the difference in electronegativity by the empirical Schomaker-Stevenson relationship<sup>11</sup>

$$\Delta = -0.09 (x_{\text{Te}} - x_{\text{O}}) = -0.09 (3.5 - 2.1) = -0.126^{12}$$

the predicted bond length is 1.91 Å. The two oxygen atoms belonging to the same  $\text{TeO}_2$  unit are 2.90 Å apart; the angle between them is  $90.9^\circ$ . Considering only the bond length 1.91 Å,  $\text{TeO}_2$  molecules can be recognized. The tellurium atoms of these molecules form a framework with coordination number 10.

However, each Te atom is linked to two more oxygens situated at a slightly larger distance of 2.09 Å. Considering this distance a  $\text{TeO}_2$ -lattice connection results in which each Te atom has four O neighbours (two at 1.91 and two at 2.09) and each O atom is bound to two Te atoms (one at 1.91 and one at 2.09). Since the next shortest Te—O approach is 2.89 Å, the coordination polyhedron of the tellurium atom is a strongly distorted square pyramid with the Te atom at the apex.

If one considers now the linking of the  $\text{TeO}_4$  pyramids a similarity to the structure of  $\alpha$  cristobalite<sup>13</sup> becomes apparent. The latter has the same space group as  $\text{TeO}_2$ . The linking of the  $\text{SiO}_4$  tetrahedra occurs in the same way as that of the  $\text{TeO}_4$  pyramids. A probable explanation for the formation of four pyramidal bonds could be that the inert pair of 5s electrons of the Te atom occupies the apex of the pyramid, as was suggested for tetragonal  $\text{PbO}$ <sup>14</sup>. The valency group of Te would thus be 2, 6, 2<sup>15</sup>.

However, these four bonds are not completely equivalent,  $d_{\text{TeII—OII}}$  showing a weaker interaction. The angle  $\text{TeI—OII—TeII}$  of nearly  $180^\circ$  suggests, that the collinear *sp* orbitals of O atoms are utilized for linking the pyramids. Thus the structure of  $\text{TeO}_2$  could be regarded

<sup>11</sup> V. SCHOMAKER and D. P. STEVENSON, Some revisions of the covalent radii and the additivity rule for the length of partially ionic single covalent bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 37—40.

<sup>12</sup> Electronegativity values are taken from A. F. WELLS, *Structural inorganic chemistry*, Oxford, The Clarendon Press, 2. ed., 1950, p. 58.

<sup>13</sup> W. NIEUWENKAMP, Die Kristallstruktur des Tief-Cristobalits  $\text{SiO}_2$ . *Z. Kristallogr.* **92** (1935) 82—88.

<sup>14</sup> W. J. MOORE and L. PAULING, The crystal structures of tetragonal monoxides of lead, tin, palladium and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 1392—1394.—The structure of tetragonal  $\text{PbO}$  has now been confirmed in this institute by neutron diffraction.

<sup>15</sup> A. F. WELLS<sup>12</sup>, p. 636.

Table 5. *Bond distances and angles in MO<sub>2</sub> oxides*  
(M = S, Se, Te, Po)

| MO <sub>2</sub>                | M—O distance    | O—M—O angle | Structural unit    |
|--------------------------------|-----------------|-------------|--------------------|
| SO <sub>2</sub> <sup>16</sup>  | 1.430 ± 0.015 Å | 119 ± 2°    | Discrete molecules |
| SeO <sub>2</sub> <sup>2</sup>  | 1.78 ± 0.03     | 98 ± 2°     | Infinite chains    |
|                                | 1.73 ± 0.08     |             |                    |
| TeO <sub>2</sub>               | 1.91 ± 0.03     | 90.9° ± 1°  | Distorted square   |
|                                | 2.09 ± 0.03     |             | Pyramids           |
| PoO <sub>2</sub> <sup>17</sup> | 2.44            |             | Fluorite type      |

as covalent. This conclusion is supported by a comparison of MO<sub>2</sub> oxides (where M = S, Se, Te, Po) given in Table 5, as well as by the crystal structures of oxides in the series Sn, Sb, Te. Here the transition from an ionic structure occurs between SnO<sub>2</sub> (rutile type) and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The latter has two modifications: senarmontite—with discrete molecules<sup>3</sup> and valentinite—with infinite covalent chains<sup>1</sup>.

However, a geometrical relation between the TeO<sub>2</sub> structure and the rutile type should be pointed out. The small  $x$  parameter of Te, as compared to that of Si in  $\alpha$  cristobalite ( $x_{\text{Si}} = 0.30^{13}$ ), leads to a geometrical arrangement of Te atoms which may be described as a slightly deformed rutile-type structure. This similarity becomes more apparent, if the third shortest Te—O distance is considered. Each Te atom is then surrounded by six O:

Te<sub>II</sub> of Fig. 2 has    O<sub>III</sub> and O<sub>IV</sub>    with     $d_{\text{Te-O}} = 1.91 \text{ Å}$   
                               O<sub>II</sub> and O<sub>V</sub>     with     $d_{\text{Te-O}} = 2.09 \text{ Å}$   
                               O<sub>VII</sub> and O<sub>VII</sub> with     $d_{\text{Te-O}} = 2.89 \text{ Å}$ .

Each oxygen atom has three Te neighbours:

O<sub>V</sub> of Fig. 2 has    Te<sub>III</sub>                with     $d_{\text{Te-O}} = 1.91 \text{ Å}$   
                               Te<sub>II</sub>                 with     $d_{\text{Te-O}} = 2.09 \text{ Å}$   
                               Te<sub>I</sub>                  with     $d_{\text{Te-O}} = 2.89 \text{ Å}$ .

The average Te—O distance within this distorted octahedron is 2.30 Å. Thus the structure of TeO<sub>2</sub> can be considered as a kind of superstructure of the rutile type but with distortion of TeO<sub>6</sub> octahedra.

<sup>16</sup> B. POST, R. S. SCHWARTZ and I. FANKUCHEN, The crystal structure of sulphur dioxide. *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 372–374.

<sup>17</sup> K. W. BAGNALL and R. W. M. D'EYE, The preparation of polonium metal and polonium dioxide. *J. Chem. Soc.* (1954) 4295–4299; A. W. MARTIN, Determination of the formula of an oxide of polonium. *J. Physic. Chem.* **58** (1954) 911–913.

This distortion occurs because Te chooses four of six surrounding oxygens to approach the formation of  $\text{TeO}_4$  pyramids.

This similarity could be illustrated further in the following way: assuming a rutile-type unit cell for  $\text{TeO}_2$  with  $c_r/a_r = 0.64$  and keeping the cell volume constant, new lattice constants can be calculated:  $a_r = 5.145 \text{ \AA}$ ,  $c_r = 3.313 \text{ \AA}$ ,  $c_r/a_r = 0.64$ . The interatomic distances in this hypothetical unit cell and those found in the actual structure are compared in Table 6.

Table 6. *A comparison of interatomic distances in a hypothetical rutile type and the actual structure of  $\text{TeO}_2$*

|             | Rutile type   | Actual structure   |
|-------------|---|--|
| O around Te | 4 in 2.16 $\text{\AA}$<br>2 in 2.26<br><br>average 2.19 | 2 in 1.91 $\text{\AA}$<br>2 in 2.89<br>2 in 2.09<br>average 2.30                                     |
| O around O  | 1 in 2.76 $\text{\AA}$<br>8 in 3.12<br><br>2 in 3.31    | 1 in 2.97 $\text{\AA}$<br>2 in 2.65<br>2 in 2.75<br>2 in 3.59<br>2 in 3.80<br>1 in 2.90<br>1 in 4.92 |

It turns out that the actual distances are on the average approximately 7% larger as a consequence of the distortion due to the formation of  $\text{TeO}_4$  pyramids.

A second modification of  $\text{TeO}_2$  (the mineral tellurite) is also known. This structure was reported to be of distorted brookite type with four Te—O distances of 2.05, 2.07, 2.12, 2.20  $\text{\AA}$ ; two further oxygen atoms occur at 2.68 and 2.79  $\text{\AA}$ <sup>18</sup>.

### Acknowledgements

A report on this work was presented at the Hamburg Meeting of the Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (1961). The author wishes to express his sincere thanks to Prof. F. LAVES for critical comment and helpful discussion.

The technical assistance of Miss BARBARA RUTKOWSKA is gratefully acknowledged.

<sup>18</sup> T. ITO and H. SAVADA, The crystal structure of tellurite ( $\text{TeO}_2$ ). Z. Kristallogr. **102** (1940) 13–25.

## Zur Überhitzung am Phasenübergang fest-flüssig

Von M. KÄSS und S. MAGUN

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

*Herrn Professor Dr. H. O. Kneser zum 60. Geburtstag*

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 2. Mai 1961)

### Abstract

After introductory observations on the phenomenon of the overheating of crystals and on previous investigations of Tyndall stars produced by radiant overheating of single-crystals the heating of ice in a high-frequency electric field is described. From the measured temperature increase up to the melting point the overheating caused thereby in ice is estimated to be at least  $0.3^{\circ}\text{C}$ . Tyndall stars were observed and an attempt is made to explain their genesis and behaviour. The considerations of WALL on the dynamics of the growth of snow crystals may also be applied to Tyndall stars.

### Auszug

Nach einleitenden Betrachtungen über das Phänomen der Kristallüberhitzung und über die bisherigen Untersuchungen der durch Wärmestrahlung in Eiskristallen erzeugten Tyndallsterne wird die Erhitzung von Eis im elektrischen Hochfrequenzfeld beschrieben. Aus der gemessenen Temperaturzunahme bis zum Schmelzpunkt wird die erzeugte Überhitzung im Eis zu mindestens  $0,3^{\circ}$  abgeschätzt. Die bei der Überhitzung auftretenden Tyndallsterne werden beobachtet und es wird versucht, ihr Entstehen und Verhalten zu deuten. Die Überlegungen von WALL über die Dynamik des Schneekristallwachstums lassen sich auch auf Tyndallsterne anwenden.

### Die Überhitzung von Kristallen

Versuche zur Überhitzung von Kristallen blieben bisher ohne Erfolg; hierfür gibt es zwei wesentliche Argumente:

1. Die Erwärmung eines Kristalls erfolgt gewöhnlich von der Oberfläche her. Versuche aber, die Kristalloberfläche über den Schmelzpunkt zu erwärmen, schlagen fehl; diese beginnt zu schmelzen und verhindert damit jede weitere Temperaturerhöhung im Innern.

2. Wäre eine Überhitzung auf irgendeinem Wege trotzdem möglich, so ergibt sich als neue Schwierigkeit die Temperaturbestimmung.



Jede eingeführte Meßsonde wird wiederum durch eine Oberfläche vom Kristallinnern getrennt, die sich nicht überhitzen läßt.

Die beiden Hindernisse lassen sich bei Kristallen auf folgende Weise umgehen:

1. Die Energie muß dem Kristallinnern durch Energieabsorption im Kristallvolumen zugeführt werden.
2. Die Temperaturbestimmung erfolgt auf indirektem Wege.

### Schmelzerscheinungen im Innern von Eiskristallen (Tyndallfiguren)

Bei einer Gebirgstour am Monte Rosa im Jahre 1856 beobachtete JOHN TYNDALL in der Eisdecke eines über Nacht zugefrorenen Gletscherbaches zahlreiche Wasserhohlräume. Sie hatten die Form von Kreisen, Sechsecken oder sechszähligen Blumen und enthielten alle ein *luftleeres* Bläschen. Da ein von der Sonne nicht beschienenes Stück der Eisdecke keine solchen Zellen besaß, brachte er die Erscheinung mit der Sonnenstrahlung in Zusammenhang<sup>1</sup>. Ein Jahr später erzeugte er ähnliche Schmelzformen im Eis von Seen mit Hilfe einer Linse im Sonnenlicht<sup>2</sup>. Die sechs in die Richtungen der Kristallnebenachsen weisenden Spitzen der flachen Sternfiguren waren deutlicher entwickelt als bei den Formen vom Monte Rosa. Einige sehr schematische Zeichnungen waren längere Zeit die einzigen bekannten Darstellungen dieser nach Tyndall als „Tyndallflowers“ benannten Schmelzfiguren<sup>1,3</sup>. Eine frühere Beschreibung der Erscheinung mit beigefügten Zeichnungen von AGASSIZ aus dem Jahre 1847 blieb unbeachtet<sup>4</sup>.

Durch die Fortschritte der photographischen Technik angeregt, griff 1905 SCHOENTJES das Thema wieder auf<sup>5</sup>. Er untersuchte Eis von der durch Gent fließenden Lys und von Norwegen. Eine Bogenlampe war Licht- und Wärmequelle. Das Bild der durch ein Objektiv auf einen Schirm projizierten Schmelzfiguren im Eisstück wurde photographiert.

1956 veröffentlichte NAKAYA eine Studie über natürliche Eiseinkristalle aus einem Gletscher in Alaska, die unter anderem Untersuchungen an Tyndallfiguren enthält<sup>6</sup>. Seine Versuchsanordnung entspricht im wesentlichen der von SCHOENTJES.

Um dieselbe Zeit wurden an unserem Institut Tyndallfiguren in gezüchteten Eiseinkristallen untersucht<sup>7,8</sup>. Die Anordnung zur Erzeugung und Aufnahme

<sup>1</sup> J. TYNDALL, The glaciers of the alps. London, 1860.

<sup>2</sup> J. TYNDALL, Hours of exercise in the alps. London, 1871.

<sup>3</sup> J. TYNDALL, Die Wärme. Braunschweig, 1867.

<sup>4</sup> M. AGASSIZ, Système glaciaire. Paris, 1847.

<sup>5</sup> H. SCHOENTJES, Fleurs de la glace. Gent, 1905.

<sup>6</sup> U. NAKAYA, Properties of single crystals of ice, revealed by internal melting. Wilmette (Illinois), 1956.

<sup>7</sup> G. J. KRÜGER, Diplomarbeit, T. H. Stuttgart 1956.

<sup>8</sup> G. J. KRÜGER und S. MAGUN, „Negative“ Schneekristalle. Photographie und Forschung **6** (1955) 225–230.

R. BASS und S. MAGUN, Eiskristalle. Naturwiss. **43** (1956) 213–217.

der Schmelzformen gestattete im Schlierenverfahren Hell- und Dunkelfeldabbildung.

SCHOENTJES<sup>5</sup>, NAKAYA<sup>6</sup> und KRÜGER<sup>7</sup> beschreiben eingehend die im Eis auftretenden Schmelzformen: Nach dem Einschalten der Strahlungsquelle beginnen zunächst die Korngrenzen aufzuschmelzen. Danach entstehen an vorhandenen kleineren Störungen unsymmetrische Wasserhohlräume. Zuletzt treten im Innern ungestörter einkristalliner Bereiche die eigentlichen „Tyndallflowers“ oder Tyndallsterne auf. Sie entstehen als senkrecht zur Kristallhauptachse liegende flache Wasserscheibchen mit je einer Dampfblase. Bei weiterer Einstrahlung wachsen die Scheibchen zu regulären Sechsecken, deren Ecken sich schließlich strahlenförmig verlängern und Nebenäste unter 60° aussenden. Die durch den Dichteunterschied zwischen Eis und Wasser bedingte Dampfblase im Innern des Wasserhohlraumes wächst stetig mit. Die Dicke der Schmelzfigur nimmt dabei kaum zu und beträgt 0,1 bis 0,005 mm, wogegen ihr Durchmesser bei ungestörter Umgebung bis auf einige Zentimeter anwachsen kann<sup>6</sup>. Haupt- und Nebenäste der verzweigten Sterne weisen in die Richtungen der Kristallnebenachsen. Bei geringerer Strahlungsintensität findet der Übergang zur dendritischen Form später und bei größeren Scheibendurchmessern statt, außerdem verläuft dabei der Bildungsprozeß der Tyndallsterne langsamer. Die größte angegebene Wachstumsgeschwindigkeit des Sterndurchmessers betrug bei SCHOENTJES 0,04, bei KRÜGER etwa 0,25 mm in der Sekunde. Schnell wachsende Sterne zeigen feinere Struktur und größere Ähnlichkeit mit verzweigten Schneesternen als langsam wachsende.

Hört die Wärmestrahlung auf, so verkleinern sich die Schmelzfiguren wieder und frieren nach mehreren Minuten ein.

Im folgenden werden wir von den möglichen Schmelzformen nur die in völlig ungestörten Einkristallen auftretenden Tyndallsterne betrachten.

### Schmelzkernfrage bei Tyndallsternen

In optisch einwandfreien Eiseinkristallen bilden sich an offenbar bevorzugten Stellen Tyndallsterne, während an anderen Stellen desselben Kristalls keine entstehen. Die von AGASSIZ<sup>4</sup>, SCHLAGINTWEIT<sup>9</sup> und später von SCHOENTJES<sup>5</sup> vertretene Ansicht, es handle sich um über 0°C erwärmte Lufteinschlüsse, entkräftete TYNDALL mit dem Hinweis auf die geringe Wärmeabsorption von Luft. Er und FARADAY<sup>10</sup> suchten die Ursache in äußerst kleinen Mengen eingeschlossener Salze, die möglicherweise örtlich den Schmelzpunkt erniedrigen könnten.

NAKAYA wies durch optische Streuversuche nach, daß die Schmelzkern submikroskopische Dimensionen haben müssen und hielt sie für kolloidale Einschlüsse oder Gitterfehler<sup>6</sup>.

<sup>9</sup> H. SCHLAGINTWEIT, Untersuchungen über die physische Geographie der Alpen. Leipzig 1850.

<sup>10</sup> Nach G. QUINKE, Über Eisbildung und Gletscherkorn. Ann. Physik [4] 18 (1905) 1–80.

Aus der Beobachtung, daß in der Umgebung eines wiedereingefrorenen Tyndallsterns bei erneuter Bestrahlung weitere Sterne entstehen, schloß KRÜGER auf Gitterfehlstellen als mögliche Kerne<sup>7</sup>. Die Schmelzkernfrage ist aber noch keineswegs geklärt.

### Überhitzung und Wachstum der Tyndallsterne

KRÜGER wies nach, daß gerade das Verhalten der Tyndallsterne beim Wachsen nur durch Überhitzung des Eises über seinen Schmelzpunkt befriedigend erklärt werden kann<sup>7</sup>. Ein einfaches Beispiel sei hier angeführt: Zwei benachbarte, in derselben Ebene liegende Tyndallsterne wachsen nicht ineinander. Dieses Verhalten läßt sich mit der älteren Anschauung nicht erklären, nach der die Energie allein aus dem Sterninnern zugeführt wird, die Umgebung also keinen Einfluß auf das Wachsen des Sterns haben darf. Dagegen ist im Falle der Überhitzung ein solcher Einfluß stets vorhanden. Die Temperatur des ungestörten Eises erhöht sich beim Einstrahlen gleichmäßig über die Schmelztemperatur hinaus, bis irgendwo im Kristall ein Tyndallstern entsteht. Das eingeschlossene Wasser desselben und die Phasengrenzfläche zum Eis werden durch den Schmelzvorgang auf 0°C gehalten. Durch den Energietransport zum Stern hin infolge Wärmeleitung entsteht ringsum ein Temperaturgefälle, das sich beim Wachsen des Sterns nach außen schiebt. Wachsen nun zwei nahezu in derselben Ebene liegende Sterne gegeneinander, so stören sich zuerst ihre Temperaturfelder. Die Überhitzungsenergie des Zwischengebietes fließt zu beiden Sternen ab und wird so rasch aufgebraucht. Die Sterne hören auf, in dieser Richtung zu wachsen.

Aus der Absorptionskonstanten von Eis und der Intensität der benutzten Wärmestrahlung schätzt KRÜGER die Temperaturverteilung in der Probe beim Entstehen des ersten Tyndallsterns ab. Zu Beginn hatte das Eis bei schmelzenden Oberflächen überall 0°C. Mit der Annahme, daß die überhitzte feste Phase keine merklichen Veränderungen der Materialkonstanten gegenüber der nichtüberhitzten zeigt, errechnet er<sup>7</sup> bei seinen Proben eine Überhitzung von 0,5 bis 1 Grad.

Bei Wärmeeinstrahlung werden durch Absorptionsverluste die tieferliegenden Gebiete wesentlich schwächer erwärmt als die oberflächennahen. Als Folge dieser Inhomogenität treten Wärmeleitungsvorgänge auf, welche die Berechnung der wirklichen Temperaturverteilung erschweren. KRÜGER schlägt daher in seiner Arbeit vor, das Eis dielektrisch im homogenen Wechselfeld zu überhitzen.



Anschließend an die Krügerschen Ergebnisse untersuchten wir die Möglichkeit der hochfrequenten Erwärmung und Überhitzung des Eises.

### Dielektrische Erwärmung des Eises

Ausgehend von den bekannten Arbeiten über das dielektrische Verhalten des Eises<sup>11</sup> wählen wir für unsere Untersuchungen eine Frequenz von 10 MHz weit unter dem Bereich der anomalen Dispersion, damit die Abhängigkeit der Absorption von Frequenz, Orientierung und Reinheit des Eises ohne Einfluß bleibt.

Versuchsordnung: Der Eiskondensator besteht aus einer oben offenen, würfelförmigen Quarzglasküvette zwischen quadratischen Elektroden und bildet zusammen mit den Streukapazitäten eines Oszillators in Dreipunktschaltung dessen Schwingkreis kapazität. Um thermoelektrische Temperaturbestimmungen im Eis durchführen zu können, wird der Schwingkreis erdsymmetrisch angeschlossen. Der Eiskondensator befindet sich in einem mit flüssiger Luft gekühlten Thermostaten.

Temperaturmessung: Eistemperaturen unter 0°C lassen sich direkt mit einem eingefrorenen Thermoelement messen. Als Meßsonde dient die nichtisolierte Lötstelle eines solchen Thermoelements, die unter gelindem Druck in das Eis von etwa 0°C getrieben wird, bis sie sich im Zentrum der Probe befindet. In dieser Stellung lassen wir sie einfrieren. Ein empfindliches Spiegelgalvanometer mit photographischer Registrierung ist Anzeigeelement. Auf den Meßstreifen wird gleichzeitig mit der Temperatur auch die Sendedauer des Oszillators markiert. Die eingefrorene Lötstelle stört das Feld nur, wenn sie nicht in der mittleren Äquipotentialebene des erdsymmetrischen Eiskondensators liegt. Die Wärmeableitung in oberflächennahen Bereichen der Probe ist bei genügend kurzer Versuchsdauer ohne Einfluß auf den Temperaturgang im Innern.

Die Hochfrequenzspannung wird konstant gehalten, und damit verläuft innerhalb unserer Meßgenauigkeit die Temperatur beim Aufheizen von -2,5 bis 0°C linear mit der Zeit. Die sekundliche Temperaturzunahme wurde in unserer Anordnung zu  $0,14^\circ \pm 10\%$  gefunden und ist für Eis von Seen, von Leitungswasser, von ionen-

<sup>11</sup> F. X. EDER, Das elektrische Verhalten von Eis. Ann. Physik [6] **1** (1947) 381—398.

F. HUMBEL, F. JONA und P. SCHERRER, Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten des Eises. Helv. Physica Acta **26** (1953) 17—32.

J. MEIXER, persönliche Mitteilung.



ausgetauschtem oder destilliertem Wasser stets dieselbe. Ferner hat die Orientierung der Probe zum Feld keinen Einfluß, wie dies für 10 MHz zu erwarten war. Für die Bestimmung der Eistemperatur über dem Schmelzpunkt versagt diese Methode aus den eingangs angeführten Gründen.

### Dielektrische Überhitzung des Eises

Die Überhitzungstemperatur wird auf indirektem Wege bestimmt. Als Indikatoren dienen dabei die Tyndallsterne, welche photographisch festgehalten werden.

Die Anordnung ist in Abb. 1 schematisch wiedergegeben. Durch einen Prismenvorsatz kann gleichzeitig beobachtet und photographiert werden. Aufnahmezeitpunkt und Erwärmungsdauer werden gemeinsam registriert.

Wir gehen nun von folgender Überlegung aus: Im Bereich unter  $0^{\circ}\text{C}$  ist die pro Zeiteinheit dem Eis zugeführte Energie aus der Direktmessung bekannt. Nach VOLMER behält eine Phase auch nach Überschreitung der Koexistenzlinie ihre Materialeigenschaften bei<sup>12</sup>. Damit dürfen wir für Eis auch im überhitzten Zustand dieselbe Energieaufnahme ansetzen, solange das Kristallgefüge nicht durch einsetzende Schmelzprozesse gestört ist.

Da man zur Ermittlung der Überhitzung von einem definierten Ausgangszustand ausgehen muß, wird vor Beginn der Erwärmung gewartet, bis die ganze Probe bei schmelzenden Oberflächen sicher  $0^{\circ}\text{C}$  hat.

Nach dem Einschalten des Oszillators bleibt das Eis zunächst wenige Sekunden unverändert, bis die ersten Tyndallsterne entstehen. Die Zeit vom Erwärmungsbeginn bis zum Auftreten der ersten Störung durch inneres Schmelzen im Kristall schwankt von Probe zu Probe, sie ist für die untersuchten Einkristalle aber stets  $\leq 2$  Sekunden. Bei einer sekundlichen Temperaturzunahme von  $0,14^{\circ}$  bedeuten 2 Sekunden eine Überhitzung von  $0,28^{\circ}$ . Dieser Wert gilt für das homogen erwärmte Innere der Probe, während die Temperatur der oberflächennahen Bereiche

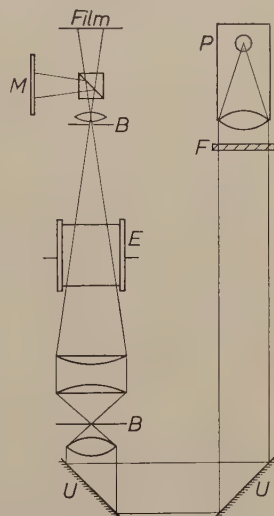


Abb. 1. Aufnahmeoptik.  
M Mattscheibe, B Blenden, E Eiskondensator, F Wärmefilter, P Projektionslampe, U zwei Umlenkspiegel

<sup>12</sup> M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Dresden, 1939.

niedriger ist, da die Oberfläche durch den die Probe umgebenden Wasserfilm stets auf Schmelztemperatur gehalten wird.

Die Dicke des Randbereiches mit abfallender Temperatur kann abgeschätzt werden: Die Differentialgleichung der Wärmeleitung wurde für unseren Fall des erwärmten Würfels mit konstant gehaltener Oberflächentemperatur von CARSLAW und JAEGER<sup>13</sup> gelöst. Die dreidimensionale unendliche trigonometrische Lösungssumme läßt sich vereinfachen, wenn man nur die Temperaturverteilung längs der Verbindungsgeraden zweier gegenüberliegender Seitenmitten der Probe betrachtet. Für unsere noch sternfreien Eiswürfel mit 3 cm Kantenlänge ergibt sich bei einer Erwärmungsdauer von 2 Sekunden ein homogener erwärmter Innenbereich zwischen etwa 5 mm breiten Randzonen mit abfallender Temperatur.

Auch nach dem Entstehen der Tyndallsterne erwärmen sich sternfreie Bezirke des Eises noch weiter; die dann sehr komplizierte Temperaturverteilung macht aber eine Berechnung praktisch unmöglich.

Wir sehen im Augenblick noch keine Möglichkeit, die Überhitzungstemperatur des Eises direkt zu messen. Indirekte Messungen sind dagegen denkbar, z. B. die Prüfung der Wärmeausdehnung oder temperaturabhängiger optischer Eigenschaften.

### Tyndallsterne in dielektrisch überhitztem Eis

Anzahl und Dichte der in den einzelnen einkristallinen Proben auftretenden Tyndallsterne schwanken stark und lassen sich nicht dem Reinheitsgrad des Eises zuordnen; sie haben aber charakteristische Unterschiede der Schmelzprozesse zur Folge, auf die hier näher eingegangen werden soll.

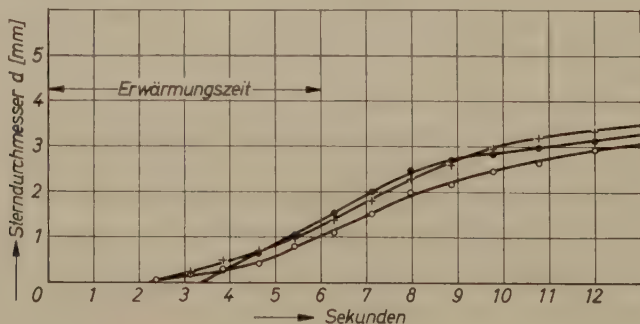


Abb. 2a

<sup>13</sup> H. S. CARSLAW and J. C. JAEGER, Conduction of heat in solids. Oxford, 1947.

In Abb. 2 sind die Durchmesser einiger Tyndallsterne als Funktion der Zeit aus drei in den Tafeln abgebildeten Proben aufgetragen. Die

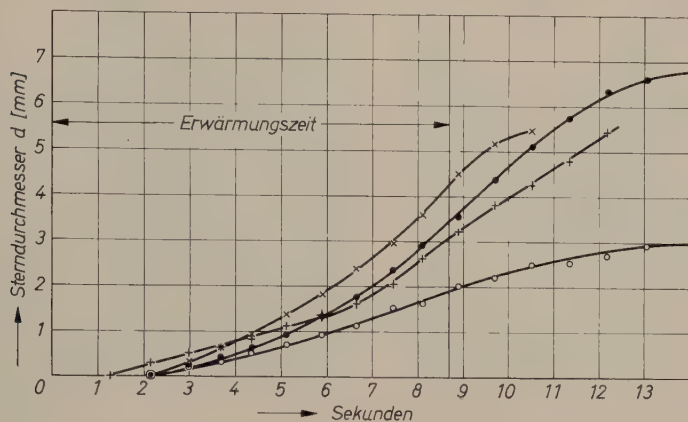


Abb. 2b

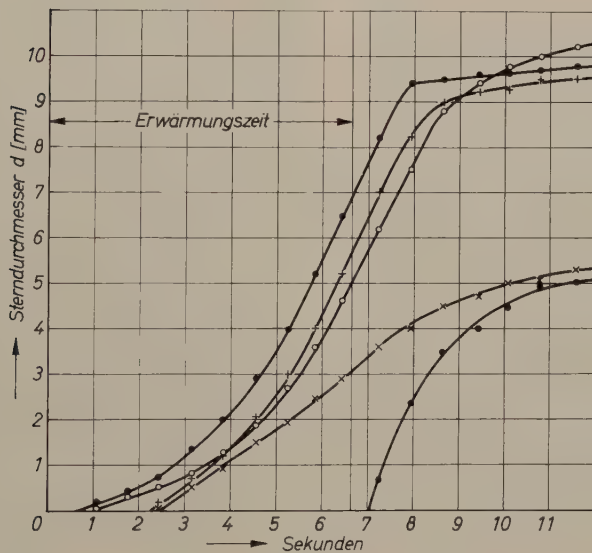


Abb. 2c

Abb. 2. Wachstumskurven einiger Tyndallsterne aus je einer Probe a) mit vielen, b) mit mehreren und c) mit wenigen Tyndallsternen. Nach Beendigung der hochfrequenten Erwärmung wuchsen die Sterne in allen drei Proben noch weiter, bis die Überhitzungsenergie aufgebraucht ist. Bei größerer Sterndichte ist die maximal erreichbare Überhitzung des Eises und damit die Wachstumsgeschwindigkeit der Sterne kleiner. Die zu den Diagrammen gehörenden Proben sind in den Abbildungen wiedergegeben: Probe (a) in Abb. 3 (a bis c), Probe (b) in Abb. 4 (a bis d), Probe (c) in Abb. 7 (a und b)

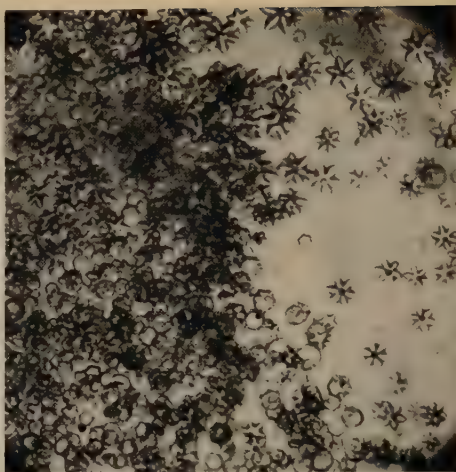
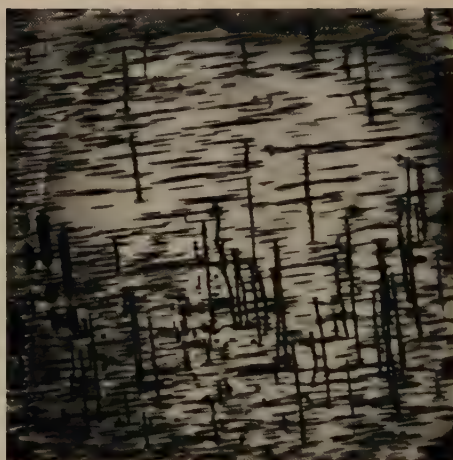
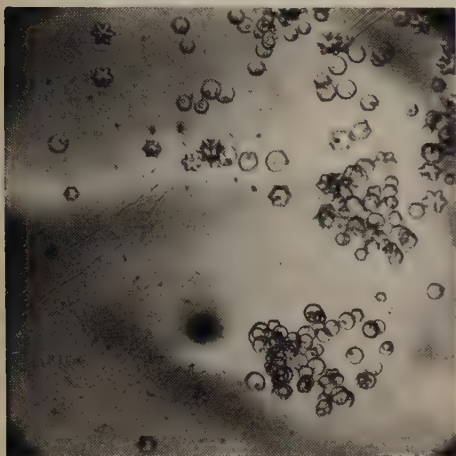
*a**b**c**d*

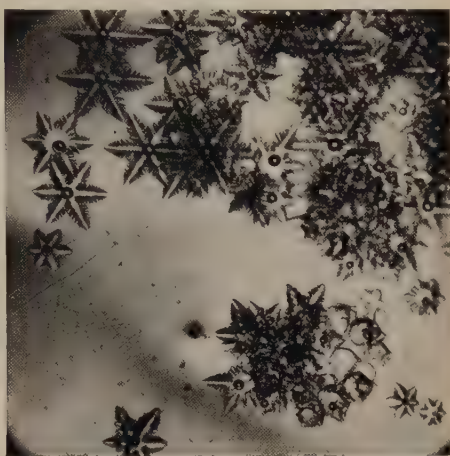
Abb. 3. Die Aufnahmen *a* bis *c* zeigen eine Probe mit vielen Tyndallsternen 3,9 sec (*a*), 6,3 sec (*b*) und 18,7 sec (*c*) nach dem Einschalten des Oszillators, der 6,0 sec lang arbeitete. In der linken Probenhälfte stören sich die dichtliegenden Sterne schon bald und kommen z.T. nicht über das Scheibenstadium hinaus, während die weiter auseinanderliegenden Sterne rechts alle das Sproßstadium erreichen. Die Probe der Aufnahme *d* (13,6 sec nach Beginn der 7,8 sec dauernden Erwärmung senkrecht zur Kristallhauptachse photographiert) ist aus demselben gezüchteten Eiskristall geschnitten und zeigt lineare, in Hauptachsenrichtung verlaufende Schmelzräume, die erst während der Erwärmung entstanden sind. Alle Aufnahmen sind so wiedergegeben, daß die Feldlinien des erwärmenden Hochfrequenzfeldes die würfelförmigen Proben von rechts nach links durchsetzen. Die Vergrößerung ist stets 2,5fach



Kurven verlaufen um so *steiler*, je geringer die Sterndichte im Eis ist. Dieses Verhalten ist leicht zu deuten: Jeder Stern erzeugt beim Entstehen eine Senke im vorher ungestörten Temperaturniveau des überhitzten Eises, die sich beim Wachsen des Sterns mitvergrößert, da die



a



b



c



d

Abb. 4. Die Aufnahmen *a* bis *d* wurden von einer Probe mit mittlerer Sternzahl und größeren sternfreien Bezirken gemacht [Aufnahmezeiten: 4,35 sec (*a*), 8,9 sec (*b*), 14,2 sec (*c*) und 17,3 sec (*d*) nach Erwärmungsbeginn; Erwärmungsdauer 8,65 sec]. Die im Vergleich zu Abb. 3 geringere Sterndichte erlaubte rascheres Wachstum und daher feinere Verästelung der Sternstrahlen. Die Aufnahmen *c* und *d* zeigen die bei höherer Überhitzung in Proben mit wenigen Sternen stets auftretenden Sprünge

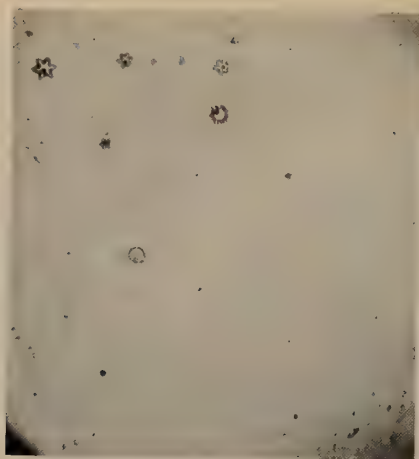
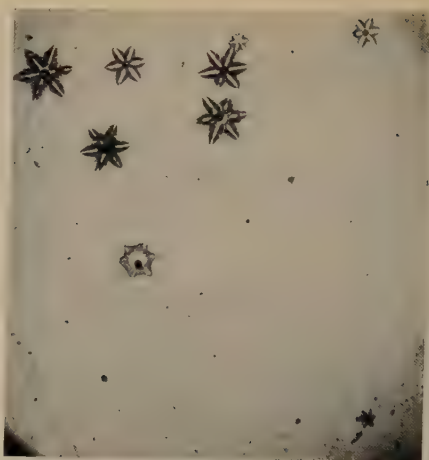
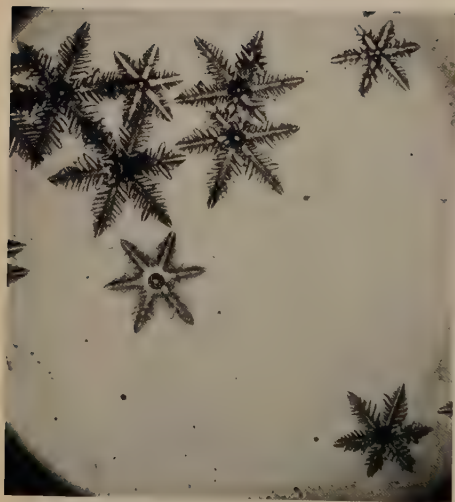
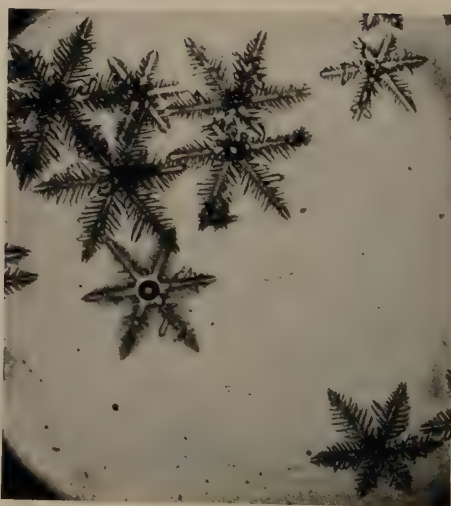
*a**b**c**d*

Abb. 5. In dieser Eisprobe treten nur wenige Tyndallsterne auf [Aufnahmezeiten: 2,7 sec (*a*), 4,2 sec (*b*), 6,35 sec (*c*), 7,2 sec (*d*) und 8,85 sec (Abb. 6*a*) nach Erwärmungsbeginn; Erwärmungsdauer 5,85 sec]. Die benachbarten Sterne über der Probenmitte stören sich gegenseitig. Der Einfluß des Temperaturabfalls im überhitzten Eis zur Oberfläche hin ist in den unsymmetrisch wachsenden Randsternen gut erkennbar. Die hohe Überhitzung in dieser Probe hat sehr feine Gliederung und große Ähnlichkeit der Sterne mit dendritischen Schneekristallen zur Folge

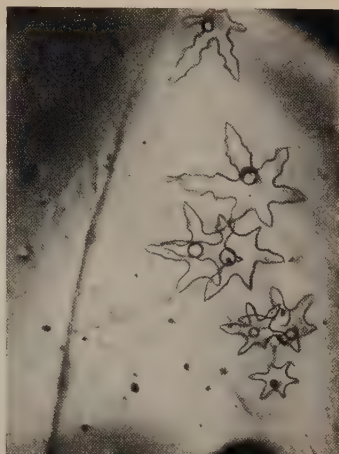
*a**b**c**d*

Abb. 6. (Legende zu Abb. 6a siehe bei Abb. 5.) Die Tyndallsterne wachsen nach Erwärmungsende noch weiter, bis die gesamte Überhitzungsenergie aufgebraucht ist. Danach frieren sie langsam wieder ein, wobei die Sternumrisse sich abrunden. Aufnahme 6b zeigt solche einfrierende Sterne 15 Minuten nach der Erwärmung. Die beiden letzten Aufnahmen dieser Abbildung zeigen die bei höherer Überhitzung entstehenden Sprünge von der Seite. Sie entstehen am häufigsten in der Ebene eines Sterns senkrecht zur Kristallhauptachse (Aufnahme c oben) und biegen beim Weiterwachsen schalenförmig aus dieser aus



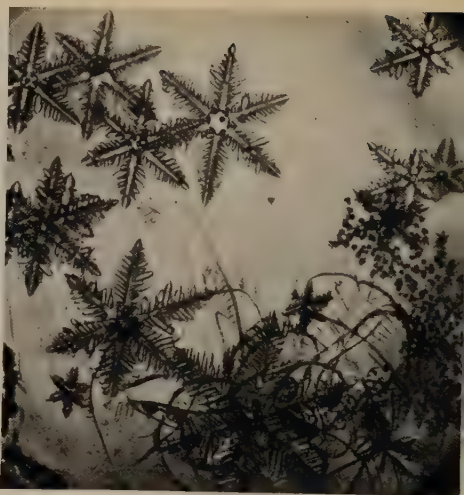
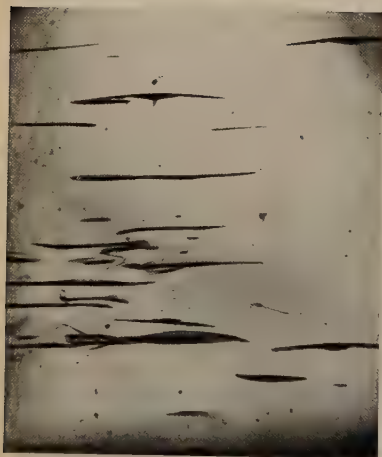
*a**b**c**d*

Abb. 7. Die zwei Proben dieser Abbildung sind kurz vor und nach dem Auftreten der zuweilen im Gefolge der Sprünge sich bildenden Sternwolken aufgenommen. Die Aufnahmen *a* und *b* zeigen eine 6,6 sec lang erwärmte Probe 7,25 sec und 7,95 sec nach Erwärmungsbeginn mit Hauptachsenrichtung als Blickrichtung (Sternwolke rechts unten). Die Aufnahmen *c* und *d* einer weiteren Probe wurden während der Erhitzung 6,4 sec und 7,1 sec nach dem Beginn gemacht, wobei Hauptachsenrichtung des Eises und Blickrichtung senkrecht zueinander standen (Sternwolke rechts oben)



Temperatur am Sternrand bis zur Schmelztemperatur erniedrigt wird. In Proben mit wenigen Sternen können sich nun große Teile des Niveaus durch die fortgesetzte Energiezufuhr aus dem Hochfrequenzfeld weiter erhöhen, während bei großer Sterndichte die Trichter der einzelnen Sterne sich schon bald gegenseitig stören, eine weitere Temperaturerhöhung im dazwischenliegenden Eis verhindern und dadurch die Wachstumsgeschwindigkeit der Sterne begrenzen. Bei allen Proben wachsen die Sterne nach Beendigung der hochfrequenten Erwärmung noch weiter, offenbar solange, bis die Überhitzungsenergie aufgebraucht ist, um danach wieder langsam einzufrieren.

Eine ähnliche Abhängigkeit von der Sterndichte ist bei der Wachstumsform der Tyndallsterne zu beobachten. Diese kommen in Bereichen mit hoher Dichte oft nicht über das Scheibenstadium hinaus (Abb. 3), wogegen isoliert liegende Sterne zu sehr fein verästelten Gebilden heranwachsen, die große Ähnlichkeit mit dendritischen Schneekristallen zeigen (Abb. 5 bis 7).

In Proben mit geringer Sterndichte treten bei genügend hoher Überhitzung stets Sprünge auf, die meist in der Ebene einzelner Sterne entstehen und sich rasch scheibenförmig vergrößern (Abb. 6). Als Ursache vermuten wir mechanische Spannungen, die im Temperaturfeld um einen wachsenden Tyndallstern entstehen. Zuweilen bilden sich gleichzeitig mit den Sprüngen Wolken kleiner Sterne (Abb. 7), auf deren Entstehungsursache im nächsten Kapitel näher eingegangen wird.

Die linearen Schmelzräume der Aufnahme *d* in Abb. 3 verlaufen in der Hauptachsenrichtung des Kristalls und rühren vermutlich von Wachstumsfehlern des Eises her, während schief zur Hauptachsenrichtung wachsende Dendriten, wie sie in der rechten oberen Ecke der Aufnahme *d* Abb. 6 zu sehen sind, auch von SCHOENTJES beobachtet wurden<sup>5</sup> und noch nicht erklärt werden konnten.

Einige der Aufnahmen zeigen Tyndallsterne von der Seite und geben eine Vorstellung ihrer äußerst geringen Dicke.

Offensichtlich hat die Richtung des erwärmenden Hochfrequenzfeldes keinen Einfluß auf die Symmetrie der Sterne. Ist diese gestört, so liegt stets ein weiterer Stern oder die Probenoberfläche in der Nähe.

### Schmelzkeimbildung

Für die Entstehung eines Tyndallsterns muß ein Schmelzkeim gebildet werden, wozu nach VOLMER eine Aktivierungsenergie erforderlich ist<sup>12</sup>. Die Bildungswahrscheinlichkeit für den Schmelzkeim

ist bis auf eine Konstante durch  $\exp(-A/kT)$  gegeben, also durch eine Funktion der Temperatur  $T$  und der Aktivierungsenergie  $A$ . Für die Koexistenzlinie zwischen fester und flüssiger Phase im  $pT$ -Diagramm ist diese Funktion sehr klein, sie wächst aber mit der Temperatur, um bei Erreichen der sogenannten „kritischen Überhitzung“ schließlich steil anzusteigen. Hier werden die meisten Keime gebildet. Dies gilt allerdings nur für eine einheitliche Aktivierungsenergie, d. h. für Schmelzkeime desselben Typs.

Bei unseren Eisproben scheinen mindestens zwei verschiedene Aktivierungsenergien vorzuliegen; eine kleine, für die früh entstehenden Sterne maßgebende, und eine größere, für die Sternwolken verantwortliche Energie. Da der Schmelzpunkt des Eises sich mit wachsendem Druck  $p$  erniedrigt, ist eine Erhöhung von  $p$  gleichbedeutend mit einer wachsenden Überhitzung. Wir könnten allgemeiner statt der kritischen Überhitzung den Ausdruck der kritischen Überschreitung anwenden<sup>12</sup>. Beim Entstehen eines Sprungs in unseren überhitzten Eisproben werden die um einen Tyndallstern vorhandenen Zugspannungen plötzlich ausgeglichen, d. h.  $p$  wird größer. Befand sich nun das Eis vorher dicht unter der kritischen Überschreitung für einen bestimmten Sterntyp, so wird diese damit erreicht, und es setzt spontane Keimbildung ein. Auf diese Weise würde sich das gleichzeitige Auftreten von Sprüngen und Sternwolken erklären lassen.

Den experimentellen Beweis für die Gleichwertigkeit von Überhitzung und Druckerhöhung zur Erzeugung einer Überschreitung lieferte TYNDALL selbst, indem er seine Schmelzfiguren im Eis auch unter der hydraulischen Presse erzeugte<sup>3</sup>.

### Die WALLSche Wachstumskennzahl

Auf den Zusammenhang zwischen dem Wachstum der Tyndallsterne und der Mechanik der Wärmediffusion im Eis, ferner auf die weitgehende Analogie zwischen diesem „negativen“ und dem bekannten positiven Kristallwachstum haben KRÜGER<sup>7</sup>, BASS und MAGUN<sup>8</sup> schon früher hingewiesen. Danach bedeutet das Scheibenstadium bei geringer Überhitzung, daß die Wärmeleitung genügend Zeit findet, das Temperaturfeld rings um den Stern auszugleichen. Beim dendritischen Wachstum geschieht dieser Störungsausgleich nicht mehr oder doch nur unvollkommen; die Sternstrahlen schießen in das Gebiet höherer Temperatur vor, wenn starke Überhitzung der Umgebung vorliegt.

WALL<sup>14</sup> führte den Durchmesser und die Wachstumsgeschwindigkeit eines Schneekristalls in die Wärmeleitungsgleichung für konstant übersättigte Umgebung ein. Er erhielt dimensionslose Ausdrücke für Temperaturfeldstörung und Ausgleichsgeschwindigkeit und nannte den Quotienten aus beiden „Wachstumskennzahl“  $K_w$ , da dieser unabhängig von der Größe eines Schneesterns dessen Wachstumsform

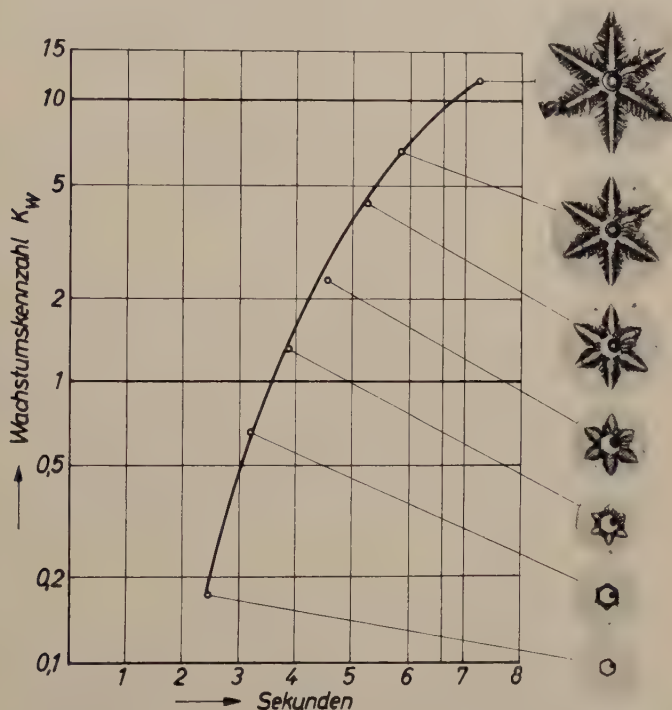


Abb. 8. Wachstumskennzahl  $K_w$  eines sehr rasch wachsenden Tyndallsterns in einer Probe mit wenigen Sternen (Aufnahme *a* und *b* der Abb. 7; zugehörige Wachstumskurve ist —○— in Abb. 2c). Etwa bei  $K_w = 1$  geht das Scheibewachstum in das dendritische Wachstum über

beschreiben soll (Scheiben- bzw. Dendritenform für  $K_w < 1$  bzw.  $> 1$ ).  $K_w$  läßt sich andererseits aus dem Durchmesser  $d$  und der Wachstumsgeschwindigkeit  $v$  des Durchmessers für einen Schneestern bestimmen:  $K_w = \frac{d \cdot v}{k}$ ,  $k$  = Temperaturleitfähigkeit des umgebenden Mediums.

<sup>14</sup> E. WALL, Über die Entstehung der Schneekristalle. Wiss. Arb. d. Deutsch. Meteorolog. Dienstes im franz. Besatzungsgeb. (ZFO) 1 (1947) 151.

KRÜGER untersuchte die Wachstumskennzahlen seiner durch Wärmestrahlung erzeugten Tyndallsterne, wobei anstelle der übersättigten Atmosphäre WALLS nun der überhitzte Eiskristall trat. WALL und KRÜGER fanden am Übergang zur dendritischen Form beträchtliche Abweichungen des errechneten Wertes vom Erwartungswert  $K_w = 1$ , die sie aus Transportprozessen in der Umgebung ableiten konnten. Bei homogener dielektrischer Überhitzung von Eis sind solche Prozesse unbedeutend. Die für den Formübergang berechneten Kennzahlen der von uns untersuchten Tyndallsterne liegen etwa bei  $K_w = 1$  (Abb. 8).

Der Firma Robert Bosch GmbH danken wir für materielle Hilfe; ihr Herr Dipl.Ing. E. KNAUER beriet uns in vielen kältetechnischen Fragen.



# Kristallographie der Alaune I

Von SIEGFRIED HAUSSÜHL

Mineralogisches Institut der Universität Tübingen

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 17. April 1961)

## Abstract

Observations on the morphology and polymorphism as well as new measurements of density (64), lattice constants (64), dielectric constants (25), elastic constants (50), thermal expansion coefficients (41) and thermoelastic constants (32) for various types of alums are given (the numbers of measurements are given in brackets). Simple criteria for the assignment to the types of the alums result from these measurements. The crystallophysical properties give indications of the structural differences between the types, which agree with previous structure determinations. The thermoelastic behaviour is closely connected to the polymorphism. Alums with asymmetric structural units show anomalies in many properties.

## Auszug

Beobachtungen über Morphologie und Polymorphie sowie neue Daten von Dichten (64), Gitterkonstanten (64), Dielektrizitätskonstanten (25), elastischen Konstanten (50), thermischen Ausdehnungskoeffizienten (41) und thermoelastischen Konstanten (32) werden für verschiedene Alaunarten mitgeteilt (Anzahl jeweils in Klammern angegeben). Aus diesen Werten resultieren einfache Kriterien für die Typenzugehörigkeit der Alaune. Die kristallphysikalischen Eigenschaften geben Hinweise für die strukturellen Unterschiede der Alaun-Typen, die mit den bisher vorliegenden Strukturbestimmungen übereinstimmen. Das thermo-elastische Verhalten ist eng mit den Polymorphie-Erscheinungen verknüpft. Alaune mit asymmetrischen Bausteinen verhalten sich in vielen Eigenschaften anomal.

## Einleitung

PAUL v. GROTH gab 1908 eine Beschreibung von etwa 40 verschiedenen Alaunarten in seiner „Chemischen Kristallographie“<sup>1</sup>. Dort findet man Angaben über morphologische Beobachtungen und ein-

<sup>1</sup> P. GROTH, Chemische Kristallographie II, Leipzig 1908.

fache kristallographische Eigenschaften wie z. B. Farbe, Dichte, Lichtbrechung und Festigkeit. Seither wurden zahlreiche neue Beiträge über das Verhalten der Alaune geliefert, von denen der Kürze wegen nur die wichtigsten hier genannt seien. H. LIPSON<sup>2</sup> und C. A. BEEVERS und H. LIPSON<sup>3</sup> führten die ersten vollständigen Strukturbestimmungen von Alaunen durch. Dazu kamen später weitere röntgenographische Bestimmungen durch H. P. KLUG<sup>4</sup> und Mitarbeiter an etwa zwanzig verschiedenen Alaunen sowie eine besonders sorgfältige Untersuchung durch Y. OKAYA *et al.*<sup>5</sup> an einem Alaun. Andere Eigenschaften der Alaune wurden von K. SPANGENBERG und Mitarbeitern bearbeitet<sup>6-10</sup>. Über elastische Eigenschaften von insgesamt fünf verschiedenen Alaunen liegen u. a. Untersuchungen von J. BECKENKAMP<sup>11</sup>,

<sup>2</sup> H. LIPSON, Existence of three alum structures. *Nature* **135** (1935) 912; H. LIPSON, The structure of methyl ammonium alum,  $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ . *Phil. Mag.* **19** (1935) 887–901; H. LIPSON, The relation between the alum structures. *Proc. Roy. Soc. [London] A* **151** (1935) 347–356.

<sup>3</sup> C. A. BEEVERS and H. LIPSON, Crystal structure of the alums. *Nature* **134** (1934) 327; H. LIPSON and C. A. BEEVERS, The crystal structure of the alums. *Proc. Roy. Soc. [London] A* **148** (1935) 664–680.

<sup>4</sup> H. P. KLUG and L. ALEXANDER, Crystal chemical studies of the alums. *J. Amer. Chem. Soc.* **62** (1940) 1492–1493; H. P. KLUG, Idem. II. The purple chromium alums. *Ibid.* **62** (1940) 2992–2993; H. P. KLUG and L. ALEXANDER, Idem. III. Further solid solutions studies. *Ibid.* **62** (1940) 2993–2995; H. P. KLUG and L. ALEXANDER, Idem. IV. Coefficients of linear thermal expansion. *Ibid.* **64** (1942) 1819–1820; H. P. KLUG and G. L. KIEFFER, Idem. V. The gallium alums. *Ibid.* **65** (1943) 2071–2072.

<sup>5</sup> Y. OKAYA, M. S. AHMED, R. PEPINSKY and V. VAND, X-ray crystallographic study of room temperature modification of monomethylammonium aluminum sulfate alum,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . *Z. Kristallogr.* **109** (1957) 367–378.

<sup>6</sup> K. SPANGENBERG, Wachstumsgeschwindigkeitsmessungen am Kalialaun. *Z. Kristallogr.* **61** (1924) 189–225.

<sup>7</sup> K. WENDEKAMM, Über Alkylaminalaune und andere Alaune mit organischen Radikalen. *Z. Kristallogr.* **85** (1933) 35–57.

<sup>8</sup> K. WENDEKAMM, Untersuchungen über die Molekularrefraktion der Alaune. *Z. Kristallogr.* **85** (1933) 169–198.

<sup>9</sup> K. SPANGENBERG, Über die Bindung des Kristallwassers in den Alaunen. *N. J. Miner. Monatsh.* **1949**, 99–112.

<sup>10</sup> K. SPANGENBERG und M. BALDERMANN-FIOLA, Neue Messungen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Tension und der Zersetzungstemperatur der Alaune. *N. Jahrb. Miner. Monatsh.* **1949**, 113–138.

<sup>11</sup> J. BECKENKAMP, Zur Bestimmung der Elastizitätsconstanten von Kristallen. *Z. Kristallogr.* **10** (1885) 41–57; J. BECKENKAMP, Die Elastizitätskoeffizienten des Chromalauns und des Eisenalauns. *Z. Kristallogr.* **12** (1887) 419–423.

R. V. G. SUNDARA RAO<sup>12</sup> und S. V. SUBRAHMANYAM<sup>13</sup> vor. Vom Verfasser wurden vor kurzem elastische Konstanten von zwanzig verschiedenen Alaunen mitgeteilt<sup>14</sup>. Die bisher bekannten Werte für die Dielektrizitätskonstanten und auch für die Koeffizienten der thermischen Ausdehnung streuen bei verschiedenen Autoren so stark, daß Neubestimmungen dieser Größen wünschenswert erschienen. Über thermo-elastische Konstanten der Alaune ist außer einer Untersuchung des Verfassers<sup>15</sup> nichts bekannt geworden. Ferro-elektrische Eigenschaften der Alaune wurden von R. PEPINSKI<sup>16</sup> und Mitarbeitern untersucht.

Im hier vorliegenden Teil I dieses Berichtes werden neue Untersuchungen über folgende Eigenschaften der Alaune besprochen:

- I. Herstellung der Alaune; Existenzgebiet
- II. Struktur, Morphologie und Polymorphie
- III. Dichte; Gitterkonstante
- IV. Dielektrisches Verhalten
- V. Elastisches Verhalten; Festigkeit
- VI. Thermische Ausdehnung; thermo-elastisches Verhalten.

Eine Reihe von Eigenschaften wie z. B. thermische Leitfähigkeit, piezo-optisches Verhalten, magnetische Größen und das Verhalten bei höheren Drucken und tiefen Temperaturen sollen in Teil II beschrieben werden. Dort werden auch Ergänzungen zu Teil I mitgeteilt.

Die Alaune zeichnen sich gegenüber anderen Kristallreihen durch eine besonders geringe Schwankung der Gitterkonstanten innerhalb der gesamten Kristallgruppe aus. Daher kann man bei den Alaunen die spezifischen Beiträge einzelner Bausteine zu kristallphysikalischen Größen ohne spezielle Annahmen über deren Abhängigkeit von den Gitterdimensionen leicht übersehen.

Man findet bei den Alaunen zahlreiche Gesetzmäßigkeiten, die zur Festigung allgemeiner empirischer Regeln über den Zusammenhang

---

<sup>12</sup> R. V. G. SUNDARA RAO, Elastic constants of ammonium alum. *Curr. Sci.* **17** (1948) 50.

<sup>13</sup> S. V. SUBRAHMANYAM, Elastic constants of thallium alum. *Curr. Sci.* **25** (1956) 51.

<sup>14</sup> S. HAUSSÜHL, Die Elastizität der Alaune. *Fortschr. Miner.* **36** (1958) 75 bis 77.

<sup>15</sup> S. HAUSSÜHL, Über das elastische Verhalten der Guanidin-Aluminium-Sulfat-Hexahydrat-Gruppe. *Z. Kristallogr.* **111** (1959) 321–341.

<sup>16</sup> R. PEPINSKY, F. JONA and G. SHIRANE, Ferroelectricity in the alums. *Physic. Rev.* **102** (1956) 1181–1182.

von Struktur und Eigenschaften der Kristalle beitragen können. Besonders aufschlußreich im Hinblick auf die Erscheinungen der Polymorphie sind hier die strukturell geringfügigen, aber in den Eigenschaften zum Teil stark ausgeprägten Unterschiede zwischen polymorphen Modifikationen.

### I. Herstellung der Alaune, Existenzgebiet

Die chemische Zusammensetzung der reinen Alaunarten genügt der Formel  $A^{1+}B^{3+}(C^{6+}O_4)_2 \cdot 12 H_2O$ . In die Positionen A, B und C können folgende Bausteine eintreten:

A: Na, K, Rb, Cs, Tl,  $NH_4$ ,  $NH_3CH_3$ ,  $NH_3NH_2$ ,  $NH_3OH$ ,  $C(NH_2)_3$

B: Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, Rh, In, Ir,

C: S, Se.

Ob außer den genannten noch andere Bausteine vorkommen können, ist bisher nicht ausreichend geprüft worden. Zum Beispiel ist noch nicht geklärt, in welchem Umfange Li, Ag oder Harnstoff die Position A einnehmen können, und ob der Sauerstoff der Sulfatgruppe teilweise durch Schwefel zu ersetzen ist (Thiosulfat). Außerdem herrscht nur wenig Sicherheit darüber, welche Kombinationen der angegebenen Bausteine überhaupt keine Alaune hervorbringen. Es mögen insgesamt etwa 200 verschiedene Kombinationen obiger Bausteine stabile Alaunarten ergeben; dabei ist von einer Differenzierung nach Isotopen abgesehen. Viele Alaune können in verschiedenen polymorphen Modifikationen auftreten. Die Zahl der überhaupt möglichen verschiedenen reinen Alaunarten ist daher noch wesentlich größer.

Die meisten dieser Alaune vermögen in weiten Grenzen Mischkristalle zu bilden. Dabei können diadoch eine Reihe von Bausteinen ins Alaungitter eintreten, die hier nicht aufgeführt wurden. Von diesen allgemeinen Mischalaunen wird hier nicht die Rede sein.

Zur Abkürzung sollen die Alaune weiterhin gemäß folgenden Beispielen bezeichnet werden:

Rubidium-gallium-selenat-dodekahydrat: Rb-Ga-Se-Dh

Kalium-aluminium-sulfat-dodekadeuterat: K-Al-S-Dd.

Für das Züchten großer Kristalle eigneten sich in fast allen Fällen nahezu stöchiometrische Mischungen der wäßrigen Lösungen von Sulfaten bzw. Selenaten der entsprechenden ein- und dreiwertigen Kationen. Bei den Thalliumalaunen läßt sich die gelegentlich auftretende Abscheidung von Thalliumsulfat bzw. Thalliumselenat durch einen Überschuß des dreiwertigen Kations vermeiden. Für die Chromalaune verwendet man am besten Ausgangssubstanzen des violetten



Typs. Die Lösungen der dreiwertigen Kationen des Titans und des Vanadins müssen vor Oxydation geschützt werden. Die Lösungen des dreiwertigen Kobalts können bei tieferen Temperaturen (5°C) längere Zeit vor Zersetzung bewahrt werden.

Mit Ausnahme der Rhodium- und Iridium-Alaune und einiger weniger anderer Alaunarten, wie z. B. Guanidin-Al-S-Dh, dessen Existenz erst vor kurzem von R. PEPIŃSKI<sup>16</sup> und Mitarbeitern bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden konnte, wurden vom Verfasser alle bisher bekannten sowie eine Reihe noch nicht bekannter Alaunarten hergestellt. Fast alle Alaune haben einen relativ großen positiven Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit in Wasser. Daher kann man die zur Herstellung großer Kristalle erforderlichen Übersättigungen durch Senken der Temperatur einer gesättigten Lösung erzeugen. Auf diese Weise wurden von mehr als 50 verschiedenen Alaunarten optisch klare Einkristalle

Tabelle 1. Obere Temperaturgrenzen, wie sie vom Verfasser für die Herstellung der Alaune aus wäßrigen Lösungen gewählt wurden (in °C)

[illegible]

mit einem Durchmesser von mehreren Zentimetern gewonnen. Von einer Reihe anderer Alaune wurden kleinere Kristalle mit einem Durchmesser von etwa 1 cm gezüchtet.

Das Kristallisationsvermögen der Alaune ist verhältnismäßig gut. Die Wachstumsversuche lehrten, daß  $\beta$ -Alaune besser kristallisieren als  $\alpha$ -Alaune (bezüglich Typenbezeichnung siehe weiter unten). Das heißt, die Wahrscheinlichkeit, in einem gegebenen Zeitraum bei vergleichbaren Bedingungen ein bestimmtes Kristallvolumen bester Qualität zu erzeugen, ist im Falle der  $\beta$ -Alaune größer als bei den  $\alpha$ -Alaunen. Der einzige sicher bekannte  $\gamma$ -Alaun Na-Al-S-Dh kristallisiert ebenfalls besser als die  $\alpha$ -Alaune. Bei den  $\alpha$ -Alaunen muß man also zur Herstellung großer Einkristalle größere Wachstumszeiten ansetzen als bei den anderen Alaunen.

Im übrigen wurde beobachtet, daß meistens Kristallisationsvermögen und Löslichkeit gleichsinnig verlaufen. Besonders gut kristallisieren z. B. die meisten Selenat-Alaune und auch die Alaune mit Methylamin, Hydrazin und Hydroxylamin in der Position A. Diese Regel findet man auch bei manchen anderen Kristallreihen (z. B. Alkalihalogenide, Alkalisulfate, Alkaliperchlorate, Kristalle vom Guanidin-aluminium-sulfat-hexahydrat-Typ).

In Tab. 1 sind die vom Verfasser gewählten oberen Temperaturgrenzen für die Herstellung der Alaune zusammengestellt. Diese liegen zum Teil wesentlich unter den Zersetzungstemperaturen, die von K. SPANGENBERG und M. BALDERMANN-FIOLO<sup>10</sup> angegeben wurden. In einem Temperaturintervall, das zwischen dieser Temperatur und 0 °C liegt, können bei Normaldruck alle angeführten Alaunarten hergestellt werden.

## II. Struktur, Morphologie, Polymorphie

### a) Struktur

H. LIPSON<sup>2</sup>, C. A. BEEVERS und H. LIPSON<sup>3</sup> haben die Existenz dreier verschiedener Alauntypen nachgewiesen und damit eine schon früher von anderen Autoren geäußerte Vermutung bestätigt, daß nicht alle Alaune im engeren Sinne isotyp seien. Alle Alaune kristallisieren in der Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  ( $T_h^6$ ). Die drei Typen werden als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Alaun bezeichnet, als deren Repräsentanten folgende bei 20 °C unter Normaldruck aus reinen wäßrigen Lösungen kristallisierenden und bei diesen Bedingungen auch stabilen Alaune zu gelten haben:

$\alpha$ -Alaun: K-Al-S-Dh

$\beta$ -Alaun: Cs-Al-S-Dh

$\gamma$ -Alaun: Na-Al-S-Dh.

In den späteren Arbeiten von H. P. KLUG<sup>4</sup> und Mitarbeitern wurde die Typenzugehörigkeit vieler Alaune bestimmt. Eine verfeinerte Strukturuntersuchung an Methylamin-Al-S-Dh führten Y. OKAYA, M. S. AHMED, R. PEPINSKY und V. VAND<sup>5</sup> durch.

Alle drei Typen haben gemeinsam ein flächenzentriertes Gitter der einwertigen und der dreiwertigen Kationen, die zusammen ein AB-Gitter vom NaCl-Typ bilden<sup>17</sup>. Die Lücken dieses Gitters werden durch nicht ganz zentrisch platzierte  $\text{SO}_4$ - bzw.  $\text{SeO}_4$ -Tetraeder ausgefüllt. Um die ein- und dreiwertigen Kationen gruppieren sich je sechs Wassermoleküle: Bei den dreiwertigen Kationen in den Ecken eines nahezu regulären Oktaeders, bei den einwertigen Kationen in einer gelockerten Anordnung. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alaune unterscheiden sich hauptsächlich in den Nachbarschaftsverhältnissen des einwertigen Kations. Bei  $\alpha$ -Alaunen liegen die Nachbarn zweiter Sphäre des einwertigen Kations wesentlich weiter entfernt als die genannten sechs Wassermoleküle. Dagegen weist das einwertige Kation der  $\beta$ -Alaune in erster Sphäre eine Koordination von insgesamt sechs Wassermolekülen und sechs Sauerstoffionen auf. Dies resultiert aus einer geringen Verschiebung der  $\text{SO}_4$ - bzw.  $\text{SeO}_4$ -Tetraeder und der Wassergruppierung gegenüber der Lage bei den  $\alpha$ -Alaunen. Im Vergleich zu den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alaunen findet man beim  $\gamma$ -Alaun eine starke Verringerung des Abstandes der sechs Wassermoleküle vom einwertigen Kation. Die  $\text{SO}_4$ -Tetraeder besitzen eine etwas dichtere Packung und sind anders orientiert als bei den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alaunen. Wie schon aus K. SPANGENBERGS<sup>9</sup> Untersuchungen über die Bindung des Kristallwassers in den Alaunen hervorgeht, kommt der Anordnung der Wassermoleküle und Sauerstoffionen um das einwertige Kation für die Eigenschaften der Alaune eine ausschlaggebende Bedeutung zu. Einer Erhöhung der Koordination des einwertigen Kations muß eine allgemeine Verfestigung der mittleren Bindung entsprechen. Inwieweit diese verschiedenen Bindungszustände das Verhalten der Alaune bestimmen, wird aus den in den nächsten Abschnitten zu beschreibenden Beobachtungen zu erkennen sein.

In Abb. 1 ist eine Zelle eines vereinfachten Modellgitters für die Alaune dargestellt, die sich besonders zur Diskussion des Zusammenhanges von Struktur und Eigenschaften der Alaune eignet. Dieses Modell läßt sich mit einem Gitter vom CsCl-Typ vergleichen, wenn man anstelle der einwertigen und dreiwertigen Kationen zweiwertige

<sup>17</sup> Strukturbericht III, 108–113.

Bausteine betrachtet. Die Unterschiede der drei Alauntypen kommen freilich in diesem Modell nicht zum Ausdruck. Ebenso wenig werden die strukturellen Besonderheiten beim Vorliegen asymmetrischer Bausteine berücksichtigt.

### b) Morphologie

Bisher war der Typus eines Alaunes nur mit Hilfe von Strukturuntersuchungen zu erkennen. Die Beobachtungen während der Herstellung und der kristallphysikalischen Vermessung von über 60 verschiedenen Alaunarten ergaben sichere Kriterien für die Typenzugehörigkeit auf Grund von Tracht und morphologischer Rangfolge der

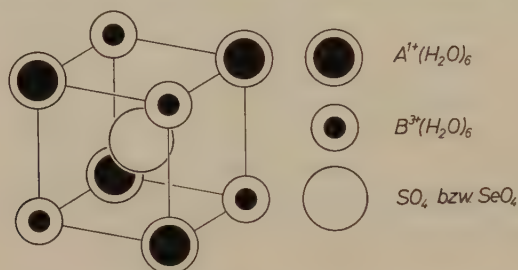


Abb. 1. Vereinfachtes Gittermodell der Alaune. Die Kantenlänge dieser Zelle ist gleich der halben Gitterkonstanten der Alaune

ausgebildeten Flächen für alle Alaune, die aus reinen wäßrigen Lösungen unter den schon genannten Bedingungen bei geringen Übersättigungen wachsen. Weitere Kriterien für die Typenzugehörigkeit konnten aus dem physikalischen Verhalten abgeleitet werden (siehe weiter unten). Diese sind aber nur an größeren Kristallen leicht anzuwenden, die morphologischen Kriterien dagegen können auch an mikroskopischen Objekten benutzt werden.

In Tab. 2 sind die beobachteten persistenten Flächen in der morphologischen Rangfolge und die Typenzugehörigkeit für etwa 60 stabile Alaunarten angegeben. Oktaeder und Würfel treten bei allen Alaunen als persistente Flächen auf. Auf Grund der persistenten oder fehlenden Entwicklung des Pentagondodekaeders  $\{210\}$  lassen sich die Alaune in zwei wesentlich verschiedene Hauptgruppen einteilen. Mit Hilfe der noch zu besprechenden kristallphysikalischen Messungen wurde der Nachweis erbracht, daß die Alaune mit persistentem Pentagondodekaeder  $\{210\}$  zum  $\beta$ -Typ gehören. Alle anderen Alaune sind vom  $\alpha$ -Typ mit Ausnahme von Na-Al-S-Dh. Der  $\gamma$ -Alaun ist durch das



Tabelle 2. *Tracht (nach morphologischer Rangfolge) und Typenzugehörigkeit von Alaunen, die bei geringer Übersättigung aus wässrigen Lösungen in der Nähe der in Tab. 1 angegebenen Temperaturen unter normalen Bedingungen entstanden sind*  
 Die Titan-Alaune wurden aus salzsaurer Lösung, alle anderen Alaune aus reinen oder schwach angesäuerten Lösungen hergestellt.  
 H<sub>2</sub>O- und D<sub>2</sub>O-Alaune zeigten keine Unterschiede

|                 | Al-S                             | Al-Se                      | Ti-S                      | V-S                              | Cr-S                       | Cr-Se               | Mn-S                      | Fe-S                             | Fe-Se               | Co-S                       | Ga-S                             | Ga-Se                      | In-S                              | In-Se                      |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| Na              | 111 $\gamma$<br>100              |                            |                           |                                  |                            |                     |                           |                                  |                     |                            |                                  |                            |                                   |                            |
| K               | 111 $\alpha$<br>100<br>110       | 111 $\alpha$<br>100<br>110 |                           | 100 $\beta$<br>111<br>210        | 111 $\alpha$<br>100<br>110 |                     |                           | 111 $\alpha$<br>100<br>110       |                     | 111 $\alpha$<br>100<br>110 | 111 $\alpha$<br>100<br>110       |                            |                                   |                            |
| Rb              | 111 $\alpha$<br>100<br>110       | 111 $\alpha$<br>100<br>110 | 100 $\beta$<br>210<br>111 | 111 $\beta$<br>210<br>100        | 111 $\alpha$<br>100        | 111 $\alpha$<br>100 |                           | 111 $\alpha$<br>100              |                     | 111 $\alpha$<br>100<br>110 | 111 $\alpha$<br>100<br>110       |                            | 111 $\alpha$<br>100<br>110        |                            |
| Cs              | 111 $\beta$<br>210<br>100<br>110 | 111 $\alpha$<br>100<br>110 | 111 $\beta$<br>210<br>100 | 111 $\beta$<br>210<br>100<br>110 | 111 $\beta$<br>210<br>100  | 111 $\alpha$<br>100 | 111 $\beta$<br>210<br>100 | 111 $\beta$<br>210<br>100<br>110 | 111 $\alpha$<br>100 | 111 $\alpha$<br>100<br>110 | 111 $\beta$<br>210<br>100<br>110 | 111 $\alpha$<br>100<br>110 | 111 $\alpha$<br>210<br>100<br>110 | 111 $\alpha$<br>100<br>110 |
| Tl              | 111 $\alpha$<br>100<br>110       | 111 $\alpha$<br>100<br>110 |                           | 111 $\beta$<br>210<br>100        | 111 $\alpha$<br>100        |                     |                           | 111 $\alpha$<br>100              |                     | 111 $\alpha$<br>100<br>110 | 111 $\alpha$<br>100<br>110       |                            | 111 $\alpha$<br>100<br>110        |                            |
| NH <sub>4</sub> | 111 $\alpha$<br>100<br>110       | 111 $\alpha$<br>100<br>110 |                           | 111 $\beta$<br>210<br>100        | 111 $\alpha$<br>100        | 111 $\alpha$<br>100 |                           | 111 $\alpha$<br>100              |                     | 111 $\alpha$<br>110<br>100 | 111 $\alpha$<br>100<br>110       | 111 $\alpha$<br>100<br>110 | 111 $\alpha$<br>100<br>110        | 111 $\alpha$<br>100<br>110 |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

|                           | Al-S         | Al-Se       | Ti-S        | V-S         | Cr-S        | Cr-Se | Mn-S | Fe-S        | Fe-Se        | Co-S | Ga-S         | Ga-Se | In-S        | In-Se |
|---------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|------|-------------|--------------|------|--------------|-------|-------------|-------|
| $\text{NH}_3\text{CH}_3$  | 111 $\beta$  | 111 $\beta$ | 111 $\beta$ | 111 $\beta$ | 111 $\beta$ |       |      | 111 $\beta$ |              |      | 111 $\beta$  |       | 111 $\beta$ |       |
|                           | 210          | 210         | 210         | 210         | 210         |       |      | 210         |              |      | 210          |       | 210         |       |
|                           | 100          | 100         | 100         | 100         | 100         |       |      | 100         |              |      | 100          |       | 100         |       |
| $\text{NH}_3\text{NH}_2$  | 111 $\beta$  |             |             |             |             |       |      |             |              |      | 111 $\beta$  |       |             |       |
|                           | 210          |             |             |             |             |       |      |             |              |      | 210          |       |             |       |
|                           | 100          |             |             |             |             |       |      |             |              |      | 100          |       |             |       |
| $\text{NH}_3\text{OH}$    | 111 $\alpha$ |             |             |             |             |       |      |             |              |      | 111 $\alpha$ |       |             |       |
|                           | 100          |             |             |             |             |       |      |             |              |      | 100          |       |             |       |
| $\text{C}(\text{NH}_2)_3$ |              |             |             | 111 $\beta$ |             |       |      |             |              |      |              |       |             |       |
|                           |              |             |             | 210         |             |       |      |             | 111 $\alpha$ |      |              |       |             |       |
|                           |              |             |             | 100         |             |       |      |             | 100          |      |              |       |             |       |

Fehlen des Rhombendodekaeders morphologisch von den  $\alpha$ -Alaunen zu unterscheiden.

Die morphologischen Eigenschaften wurden mittels Kugelwachstumsversuchen an mehreren Alaunen genauer untersucht (Kugeldurchmesser ca. 3 cm). Bei sehr kleinen Übersättigungen (unter 1 Promille) waren in reinen wäßrigen Lösungen unter den genannten Bedingungen die in Tab. 3 verzeichneten glatten Flächen zu beobachten. Die hier untersuchten  $\alpha$ -Alaune bilden Oktaeder, Würfel, Rhombendodekaeder, Ikositetraeder {211}, Pentagondodekaeder {210}, Trisoktaeder {221} und gelegentlich auch Trisoktaeder {332}. Diese morphologische Entfaltung hat K. SPANGENBERG<sup>6</sup> auch an K-Al-S-Dh gefunden. Die beiden  $\beta$ -Alaune zeigen dagegen kein Trisoktaeder {221}. Die Rangfolge der Flächen ist: Pentagondodekaeder {210}, Oktaeder, Würfel, Rhombendodekaeder und Ikositetraeder {211}. Bei Cs-Al-S-Dh tritt auch das Disdodekaeder {213} auf. Am

Tabelle 3. *Morphologischer Rang glatter Flächen in den ersten Stadien von Kugelwachstumsversuchen*(willkürliche Einheiten von 1 bis 10);  $r$  bedeutet „verrundete Flächenstücke“

|  | {100}  | {110} | {111}  | {210}  | {211} | {221}    | {332} |
|--|--------|-------|--------|--------|-------|----------|-------|
| K-Al-S-Dh rein   | 6      | 6     | 10     | 2      | 5     | 4        | 1     |
| K-Al-S-Dh $6n$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | 8      | 8     | 10     | 6      | 6     | —        | —     |
| K-Al-S-Dh $3n$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | 8      | 8     | 10     | 6      | 6     | 1        | —     |
| K-Al-S-Dh $0,3n$ KOH   | 5      | 6     | 10 $r$ | —      | 1     | 8        | —     |
| K-Al-S-Dh $1n$ KOH   | 10 $r$ | 6     | 6      | —      | —     | —        | —     |
| NH <sub>4</sub> -Al-S-Dh rein  | 8      | 8     | 10     | 3      | 7     | —        | —     |
| NH <sub>4</sub> -Al-S-Dh $10n$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                | 10     | 10    | 10     | 10     | 10    | —        | —     |
| NH <sub>4</sub> -Al-S-Dh $2n$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | 8      | 8     | 10     | 4      | 7     | —        | —     |
| NH <sub>4</sub> -Al-S-Dh $0,3n$ NH <sub>3</sub> OH                           | 2      | 8     | 10 $r$ | 4      | 6     | —        | —     |
| NH <sub>4</sub> -Al-S-Dh $1n$ NH <sub>3</sub> OH                             | —      | 8     | 10 $r$ | 1      | 4     | —        | —     |
| Cs-Al-S-Dh rein  | 9      | 7     | 10     | 10     | 6     | {213}: 5 | —     |
| Cs-Al-S-Dh $1n$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                               | 6      | 4     | 8      | 10     | 2     | —        | —     |
| Cs-Al-S-Dh $0,07n$ Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                           | 4      | 8     | 4      | 4      | 10    | —        | —     |
| NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -Al-S-Dh rein                                | 8      | 1     | 8      | 10     | 4     | —        | —     |
| NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -Al-S-Dh $2n$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 8      | —     | 8      | 10     | 8     | —        | —     |
| NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -Al-S-Dh<br>$0,4n$ Methylamin                | 6      | 7     | 7      | 10     | 5     | —        | —     |
| NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -Al-S-Dh<br>$1n$ Methylamin                  | 6      | 4     | 10 $r$ | 10 $r$ | 4     | —        | —     |
| NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -Al-S-Dh<br>$1,5n$ Methylamin                | 8      | 4     | 10 $r$ | 10 $r$ | 3     | —        | —     |
| NH <sub>3</sub> OH-Al-S-Dh rein  | 8      | 3     | 10     | 5      | —     | —        | —     |
| Na-Al-S-Dh rein  | 8      | —     | 10     | 6      | 2     | —        | —     |

wenigsten Flächen findet man am  $\gamma$ -Alaun. Rhombendedekaaeder und Trisoktaeder {221} werden nicht beobachtet. Hier findet man die Rangfolge: Oktaeder, Würfel, Pentagondodekaaeder {210} und Ikositetraeder {211}.

Arbeitet man bei höheren Übersättigungen, so entwickelt sich fast immer eine einfachere Tracht.

Tabelle 4. *Dichten und Gitterkonstanten der Alaune.*  
Gitterkonstante (in  $10^{-8}$  cm). Die mit \* bzw. \*\* gekennzeichneten

|                                  | Al-S<br>Hydrat   | Al-S<br>Deuterat | Al-Se            | Ti-S            | V-S               | Cr-S            |
|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| Na                               | 1,670<br>12,215  |                  |                  |                 |                   |                 |
| K                                | 1,753<br>12,158  | 1,839<br>12,165  | 1,986<br>12,386  |                 | 1,784<br>12,288   | 1,828<br>12,197 |
| Rb                               | 1,884<br>12,245  |                  | 2,1132<br>12,453 | 1,915<br>12,339 | 1,923<br>12,345   | 1,959<br>12,277 |
| Cs                               | 1,9992<br>12,359 | 2,082<br>12,363  | 2,2235<br>12,552 | 2,019<br>12,466 | 2,044<br>12,438   | 2,069<br>12,395 |
| Tl                               | 2,3215<br>12,232 | 2,405<br>12,238  | 2,5342<br>12,434 |                 | 2,341<br>12,348   | 2,391<br>12,270 |
| NH <sub>4</sub>                  | 1,6418<br>12,240 |                  | 1,888<br>12,439  |                 | 1,688<br>12,337   | 1,718<br>12,274 |
| NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>  | 1,5887<br>12,501 |                  | 1,8265<br>12,684 |                 | 1,6375<br>12,584  | 1,659<br>12,538 |
| NH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>  | 1,6345<br>12,392 |                  |                  |                 |                   |                 |
| NH <sub>3</sub> OH               | 1,6692<br>12,314 |                  |                  |                 |                   |                 |
| C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |                  |                  |                  |                 | 1,654**<br>12,776 |                 |

In einer zweiten Reihe von Kugelwachstumsversuchen wurde festgestellt, welche Trachtänderungen bei verschiedenen  $p_H$ -Werten eintreten. Die Kristallisation erfolgte unter denselben Bedingungen wie sonst, der  $p_H$ -Wert wurde durch Zugabe von Schwefelsäure bzw. Hydroxyd oder Carbonat des einwertigen Kations verändert. Die Ergebnisse stehen ebenfalls in Tab. 4. Ein Säureüberschuß der Lösung ändert die wesentlichen Merkmale der Tracht bei den Alaunen nicht. Dagegen ruft ein Überschuß an Hydroxyd des einwertigen Kations eine grundlegende Änderung der Morphologie hervor. Man beobachtet hier eine erhebliche Verarmung der Tracht, die Flächen sind zum Teil verrundet



Erste Reihe Dichte (in  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), zweite Reihe  
Werte gelten für  $0^\circ$  bzw.  $15^\circ\text{C}$ , alle übrigen für  $22^\circ\text{C}$

| Cr-Se           | Mn-S            | Fe-S              | Co-S            | Ga-S             | Ga-Se            | In-S               | In-Se          |
|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|------------------|------------------|--------------------|----------------|
|                 |                 | 1,821**<br>12,244 | 1,912*<br>12,07 | 1,898<br>12,186  |                  |                    |                |
| 2,196<br>12,46  |                 | 1,952<br>12,321   | 2,04<br>12,16   | 2,025<br>12,272  | 2,2476<br>12,477 | 2,1065<br>12,426   |                |
| 2,292<br>12,580 | 2,064<br>12,423 | 2,065<br>12,430   | 2,155<br>12,27  | 2,127<br>12,402  | 2,3415<br>12,597 | 2,212<br>12,535    | 2,431<br>12,70 |
|                 |                 | 2,382<br>12,307   |                 | 2,443<br>12,288  |                  | 2,528*<br>12,410   |                |
| 1,961<br>12,466 |                 | 1,712<br>12,322   | 1,793*<br>12,16 | 1,784<br>12,269  | 2,002<br>12,508  | 1,8777**<br>12,416 |                |
|                 |                 | 1,6587<br>12,571  |                 | 1,7166<br>12,543 |                  | 1,8136<br>12,669   |                |
|                 |                 | 1,737*<br>12,394  |                 | 1,806<br>12,348  |                  |                    |                |

und zeigen feinere Strukturen. Zum Beispiel erscheinen Streifungen auf den Würfelflächen bei Cs-Al-S-Dh, wie man sie vom Pyrit kennt. Unter solchen Bedingungen der Kugelwachstumsversuche prägt sich bei den Alaunen die wahre Flächensymmetrie besonders deutlich aus. Hier findet man zwischen allen untersuchten Alaunen große Unterschiede. Es ist noch hervorzuheben, daß die in den ersten Stadien von Kugelwachstumsversuchen und die beim Wachstum großer Kristalle beobachteten morphologischen Rangfolgen i. a. auch bei gleichartigen Bedingungen nicht identisch sind, weil beim Kugelwachstumsversuch die verschiedenen glatten Flächenstücke nicht im Verhältnis

ihrer jeweiligen Größe auf Kosten der anfangs matten Zwischengebiete seitlich auswachsen. Das heißt, die morphologische Rangfolge kann sich in den späteren Stadien des Kugelwachstumsversuches ändern. Die Gründe hierfür sind vor allem geometrischer Natur. Größe, Form und Strukturierung der matten Zwischengebiete in der Umgebung eines glatten Flächenstückes hängen sowohl von der Art und den Wachstumseigenschaften der übrigen Flächen als auch von der Kristallsymmetrie ab. Außerdem ist für die morphologische Entwicklung beim Wachstum großer Kristalle auch Tracht und Habitus der vorgegebenen Keime von Einfluß. Die geringen Unterschiede der in den Tab. 2 und 3 angegebenen Rangfolgen sind hierauf zurückzuführen.

Nach diesen Untersuchungen gelten die genannten morphologischen Kriterien für die Typenzuordnung der Alaune auch für Kristalle, die aus schwefelsäure- bzw. selsensäurehaltigen Lösungen entstehen.

Einige der Angaben von H. P. KLUG und Mitarbeitern<sup>4</sup> über die Typenzugehörigkeit stimmen nicht mit den Ergebnissen dieser Untersuchungen überein (Rb-Cr-S-Dh, Tl-Cr-S-Dh, Tl-Ga-S-Dh).

An Hand der Tab. 2 sei das Auftreten der Alauntypen bei den verschiedenen Kombinationen der Bausteine besprochen. Die bisherige Formulierung dieses Sachverhaltes lautete: „Die Größe des einwertigen Kations bestimmt den Typ des Alauns. Kleine Kationen (Na) ergeben den  $\gamma$ -Typ, mittlere den  $\alpha$ -Typ (K, Rb, Tl,  $\text{NH}_4$ ) und besonders große schließlich den  $\beta$ -Alaun (Cs, Methylamin)“. Diese Aussage gilt in einer solch einfachen Form überhaupt nicht. Zum Beispiel kristallisieren alle bisher untersuchten stabilen Titan- und Vanadin-Alaune im  $\beta$ -Typ. Alle Kobalt- und Selenat-Alaune mit Ausnahme von Methylamin-Al-Se-Dh bevorzugen den  $\alpha$ -Typ. Das heißt, die Ausbildung eines bestimmten Typs hängt nicht nur vom einwertigen Kation ab. Vielmehr kommen noch drei wichtige Gesichtspunkte hinzu:

1. die Größe der Strukturlücken, die von den  $\text{SO}_4$ - bzw.  $\text{SeO}_4$ -Tetraedern besetzt werden,
2. die Bindefestigkeit der sechs Wassermoleküle am dreiwertigen Kation,
3. die Symmetrie der einwertigen Kationen.

Um beim  $\beta$ -Alaun eine Koordination von zwölf nächsten Nachbarn (sechs Wassermoleküle und sechs Sauerstoffionen) zu ermöglichen, ist gegenüber dem  $\alpha$ -Typ eine andere Lage der  $\text{SO}_4$ - bzw.  $\text{SeO}_4$ -Tetraeder und eine Deformation sowohl der  $\text{A}^{1+}(\text{H}_2\text{O})_6$ - als auch der  $\text{B}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplexe erforderlich. Dies kann eintreten, wenn die Lücken des Alaungitters für die Sauerstofftetraeder hinreichend groß sind wie im

Fälle der Kombinationen großer einwertiger und großer dreiwertiger Kationen mit  $\text{SO}_4$ -Tetraedern. Die größeren  $\text{SeO}_4$ -Tetraeder finden offenbar nur bei den Methylamin-Alaunen genügend Raum zur Ausbildung eines  $\beta$ -Alaunes. Daß alle bisher untersuchten Titan- und Vanadin-Alaune vom  $\beta$ -Typ sind, muß einer Besonderheit der Ionen  $\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{V}^{3+}$  zugeschrieben werden. Dasselbe gilt für die Kobalt-Alaune, die alle den  $\alpha$ -Typ bevorzugen. In beiden Fällen wird wohl die Bindefestigkeit der sechs Wassermoleküle am dreiwertigen Kation ausschlaggebend sein. Sie ist groß beim Kobalt-Ion, wesentlich kleiner beim Titan- und Vanadin-Ion. Die geringere Ausdehnung der Ionen des Kaliums, Rubidiums, Ammoniums und Thalliums führt bei den meisten Kombinationen dieser Bausteine zur Ausbildung von  $\alpha$ -Alaunen. Diese Bausteine streben auch weniger zu einer hohen Koordination der relativ großen Wassermoleküle und Sauerstoffionen wie z.B. das Caesium-Ion. Der verhältnismäßig große Raumbedarf der asymmetrischen Bausteine  $\text{NH}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_3\text{NH}_2$  und  $\text{C}(\text{NH}_2)_3$  begründet auch die Ausbildung des  $\beta$ -Typs bei den entsprechenden Alaunen. Das Auftreten des  $\alpha$ -Typs bei den Hydroxylamin-Alaunen muß seine Ursache in den speziellen Eigenschaften des Hydroxylamin-Ions haben. Allerdings ist noch zu klären, ob eine Zuordnung der Alaune mit asymmetrischen Bausteinen zu den reinen Typen überhaupt zulässig ist. Dies setzt nämlich eine statistisch ungeordnete Verteilung der Orientierung dieser Bausteine in den Alaunen voraus. Insofern soll die hier gegebene Typenzuordnung bei diesen Alaunen nur eine Verwandtschaft ausdrücken.

### c) Polymorphie

Über die Polymorphie der Alaune waren bisher nur das Aufwachsen von  $\alpha$ - $\text{NH}_3\text{CH}_3$ -Al-S-Dh auf  $\alpha$ -Rb-Al-S-Dh von H. LIPSON<sup>2</sup> und ferro-elektrische Umwandlungen bekannt geworden\*. Wachstumsversuche bei verschiedenen Temperaturen und Übersättigungen ergaben nun, daß viele Alaune zur spontanen Ausbildung von Kristallen des  $\alpha$ -Typs und des  $\beta$ -Typs befähigt sind. Beispiele sind Rb-Al-S-Dh, Rb-Fe-S-Dh, Ti-Al-S-Dh, Ti-Fe-S-Dh, Cs-Ga-Se-Dh,  $\text{NH}_3\text{NH}_2$ -Ga-S-Dh. Die meisten Alaune vermögen auf Kristallen anderer Alaunarten epitaktisch aufzuwachsen. Die aufgewachsenen Kristalle zeigen dabei

\* Über die Polymorphie von  $\text{NH}_3\text{CH}_3$ -Al-S-Dh erschien während der Drucklegung eine Untersuchung von R. O. W. FLETCHER und H. STEEPLE, Low temperature transitions in methyl ammonium alum. *Acta Crystallogr.* **14** (1961) 891—893.

oft den Typ der Unterlage. In vielen Fällen der  $\alpha$ - $\beta$ -Dimorphie wandeln sich epitaktisch erzwungene oder spontan entstandene Modifikationen in die in der Tab. 2 genannten stabileren Modifikationen um. Alle bisher beobachteten  $\alpha$ - $\beta$ - oder  $\beta$ - $\alpha$ -Umwandlungen sind irreversibel. Sie finden nicht bei einer festen Temperatur statt. Neben diesen Umwandlungen gibt es bei den Hydroxylamin-Alaunen bei etwa  $-15^{\circ}\text{C}$  eine enantiotrope Umwandlung in niedriger symmetrische Kristallarten. Vermutlich handelt es sich hierbei um ferro-elektrische Modifikationen.

Als repräsentativ für die Erscheinungen seien einige Beispiele besprochen:

1. Aus stark übersättigten Lösungen von Rb-Al-S-Dh, Rb-Fe-S-Dh, Tl-Al-S-Dh und Tl-Fe-S-Dh können spontan Kristalle vom  $\beta$ -Typ entstehen. Solange diese Kristalle nicht mit Individuen des zugehörigen  $\alpha$ -Typs in Kontakt kommen, und die Kristalle weder mechanisch noch thermisch stark beansprucht werden, können sie in der Mutterlauge unbegrenzt existieren. Schon eine Berührung mit einer Pinzette oder eine schwache mechanische Beanspruchung, die z. B. durch eine geringe Temperaturdifferenz hervorgerufen wird, löst eine Umwandlung in den stabileren  $\alpha$ -Typ aus. Wenige Sekunden nach der Störung breitet sich die Umwandlung mit einer von der Temperatur abhängigen Geschwindigkeit unter Trübung des primären Individuums aus. Die Trübung wird durch feine Risse hervorgerufen. An der Grenze trübklar ist das Fortschreiten der Umwandlung zu erkennen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist für verschiedene Individuen nicht gleich. Ganz klar gewachsene Kristalle wandeln sich meist etwas langsamer um als solche mit Einschlüssen oder anderen Störungen. Bei  $20^{\circ}\text{C}$  erreicht diese Geschwindigkeit im Falle des Tl-Al-S-Dh Werte bis zu  $0,03\text{ cm/sec}$ , bei  $0^{\circ}\text{C}$  bis zu  $0,003\text{ cm/sec}$ . Der Vorgang ist exotherm. Die außerordentlich geringe Umwandlungswärme liegt bei  $0,2\text{ cal/g}$  bei  $20^{\circ}\text{C}$ . Die Dichten von  $\beta$ -Rb-Al-S-Dh und  $\beta$ -Tl-Al-S-Dh sind um etwa  $0,5\%$  geringer als die der entsprechenden Kristalle vom  $\alpha$ -Typ. Besonders große Unterschiede findet man für die Löslichkeit dieser dimorphen Modifikationen. Messungen ergaben an Tl-Al-S-Dh bei  $40^{\circ}\text{C}$  eine höhere Löslichkeit des  $\beta$ -Typs von etwa  $30\text{ g pro Liter}$ . Die Löslichkeit des  $\beta$ -Tl-Al-S-Dh ist also um etwa  $20\%$  höher als die des  $\alpha$ -Tl-Al-S-Dh. Die Messung wurde wie folgt durchgeführt:

In eine bei etwa  $45^{\circ}\text{C}$  gegen  $\alpha$ -Tl-Al-S-Dh gesättigte wäßrige Lösung wurden keimfrei einige Stücke  $\beta$ -Cs-Al-S-Dh eingehängt. Dann wurde die Temperatur um einige Grad C gesenkt, bis ein erstes Anzei-



chen für das Aufwachsen von  $\beta$ -Tl-Al-S-Dh auf den  $\beta$ -Cs-Al-S-Dh-Stücken zu erkennen war. Danach wurde die Lösung etwa 8 Tage bei fester Temperatur heftig gerührt. Dabei reduzierte sich die anfangs sehr geringe Übersättigung auf einen zu vernachlässigenden kleinen Wert. Ein eventuell vorhandener unwirksamer Übersättigungsbereich konnte hier nicht auftreten, weil die eingehängten Stücke vorher abgerundet worden waren, und dadurch der Wachstumsprozeß nicht an glatten Flächen vonstatten gehen konnte. Nun wurden die angewachsenen  $\beta$ -Alaunstücke herausgenommen. Nach Zugabe einiger kleiner Körner von  $\alpha$ -Tl-Al-S-Dh zur Lösung wurde eine spontane Abscheidung von  $\alpha$ -Tl-Al-S-Dh beobachtet. Wieder wurde zur Einstellung des Lösungsgleichgewichtes etwa 8 Tage lang bei konstanter Temperatur gerührt. Der jetzt vorliegende Bodenkörper entsprach der Löslichkeitsdifferenz zwischen beiden Modifikationen von Tl-Al-S-Dh. Eine Wiederholung des Versuches reproduzierte das Ergebnis.

2. Viele Alaune können in einer anderen als der sonst stabilen Modifikation durch epitaktisches Aufwachsen auf andere Alaune dargestellt werden. Einige Beispiele hierfür sind:

$\beta$ -NH<sub>4</sub>-Al-S-Dh auf  $\beta$ -Cs-Al-S-Dh

$\beta$ -Cs-Ga-Se-Dh auf  $\beta$ -Cs-Ga-S-Dh

$\alpha$ -NH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>-Al-S-Dh auf  $\alpha$ -Cs-Al-Se-Dh

$\alpha$ -NH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-Al-S-Dh auf  $\alpha$ -NH<sub>4</sub>-Al-S-Dh.

Das Aufwachsen von  $\alpha$ -Methylamin-Al-S-Dh auf  $\alpha$ -Rb-Al-S-Dh nach H. LIPSON<sup>2</sup> ist dem Verfasser bisher nicht gelungen. Freiwillig und auch epitaktisch entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen von Hydrazin-Al-S-Dh, Hydrazin-Ga-S-Dh und bei einigen Chrom-Alaunen. In allen diesen Fällen ist die Typenzugehörigkeit aus der Tracht zu erkennen.

Weiter Untersuchungen dieser Erscheinungen sind noch im Gange.

### III. Dichte, Gitterkonstante

In Tab. 4 sind Dichten und Gitterkonstanten von über 60 verschiedenen Alaunen zusammengestellt. Die Dichte wurde größtenteils nach dem Auftriebsverfahren an großen Einkristallen bestimmt. Bei kleineren Kristallen (ca. 5 mm Durchmesser) bewährte sich das Schwebeverfahren. Lediglich bei NH<sub>4</sub>-Co-S-Dh und K-Co-S-Dh wurden die Dichten aus den röntgenographisch ermittelten Gitterkonstanten berechnet. Die relativen Fehler liegen fast immer unter 1 Promille. Bei einigen Messungen mit dem Schwebeverfahren sind etwas größere

Fehler zu erwarten. Aus den gemessenen Dichten  $\varrho$  wurden die Gitterkonstanten  $a$  gemäß

$$a = \sqrt[3]{4 \text{ MG} / \varrho A}$$

berechnet. Dabei bedeuten MG das Molekulargewicht,  $A$  die Loschmidt'sche Zahl  $6,023 \cdot 10^{23}$ .

Die relativen Fehler für die Gitterkonstanten liegen unter 0,5 Pro-mille. Diese Gitterkonstanten wurden in zahlreichen Fällen röntgenographisch mit Pulveraufnahmen an einem Zählrohrgoniometer kontrolliert. Als Eichsubstanz diente Cs-Al-S-Dh. In keinem Fall wurde eine nennenswerte Abweichung von den angegebenen Werten festgestellt.

Wie schon aus den Untersuchungen von K. WENDEKAMM<sup>8</sup> über Dichte und Lichtbrechung der Alaune hervorgeht, befolgen die Dichten und die Gitterkonstanten additive Beziehungen. Diese bestehen in einer näherungsweisen Konstanz der Differenzen aller Wertepaare, die durch das Auswechseln zweier bestimmter Bausteine gekennzeichnet sind (z. B. Ersatz von Al durch Ga). Das heißt, die Änderung von Dichte und Gitterkonstanten hängt beim Vertauschen einer Bausteinart nur wenig von den übrigen Bausteinen ab. Die Differenzen werden im folgenden als Inkremente bezeichnet. Das Verhalten dieser Inkremente entspricht nicht der bei vielen Kristallarten zu beobachtenden näherungsweisen Additivität der Ionenradien, wie weiter unten näher ausgeführt wird.

Man kann mit Hilfe dieser Gesetzmäßigkeiten sehr genaue Werte für die Gitterkonstanten jedes beliebigen Alaunes berechnen, falls alle erforderlichen Inkremente bezüglich eines Alaunes — z. B. K-Al-S-Dh — bekannt sind. Der Unterschied zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Typen ist gering. Wie bei den zwei Modifikationen von Rb-Al-S-Dh und Tl-Al-S-Dh besitzen die  $\beta$ -Alaune im allgemeinen etwas geringere Dichten und dementsprechend größere Gitterkonstanten als die  $\alpha$ -Alaune. Dies kommt auch im Verhalten der Inkremente zum Ausdruck. In Tab. 5 sind Mittelwerte der aus den Gitterkonstanten berechneten Inkremente — bezogen auf K-Al-S-Dh — angegeben. Es existieren kleine gesetzmäßige Abweichungen, auf deren Diskussion aber hier verzichtet sei. Noch nicht bestimmt sind die Inkremente für die Übergänge Al-Rh und Al-Ir. Analoge Inkremente lassen sich auch für die Dichten aufstellen. Den beobachteten Mittelwerten der Inkremente sind die Inkremente für zwei Modellfälle gegenübergestellt (Tab. 5):

a) Verlauf der Inkremente wie bei den Alkalihalogeniden vom Steinsalz-Typ (Additivität der Ionenradien). Der Unterschied in den Gitterkonstanten zweier Glieder ist gleich der Differenz der Durchmesser diadocher Bausteine, also  $\Delta a = 2(r_X - r_Y)$ ;  $r_X$  und  $r_Y$  bedeuten die Ionenradien der zu vertauschenden Bausteine X und Y.

b) Einbau diadocher Bausteine unter Wahrung einer festen mittleren Packungsdichte von 50%, wie es etwa den Verhältnissen bei K-Al-S-Dh entspricht. Hier soll also eine Zunahme des Molvolumens eintreten, die gleich der doppelten Differenz der Eigenvolumina der zu vertauschenden Bausteine ist. In ausreichender Näherung ist

$$\Delta a = \frac{32}{9} \pi (r_X^3 - r_Y^3) \cdot \frac{1}{a^2} ;$$

$a$  ist das Mittel der Gitterkonstanten der zu vergleichenden Alaune. Für die Berechnung wurden die Ionenradien nach AHRENS<sup>18</sup> benutzt.

Tabelle 5. *Mittlere Inkremente  $\Delta a$  der Gitterkonstanten und Modellwerte bei den Alaunen*  
Einheit  $10^{-8}$  cm

| $\Delta a$ | K-Na    | K-Rb | K-Cs | K-Tl  | K-NH <sub>4</sub> | K-NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> | K-NH <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> | K-NH <sub>4</sub> OH | K-C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
|------------|---------|------|------|-------|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------------------------|
| beobachtet | — 0,057 | 0,08 | 0,19 | 0,075 | 0,077             | 0,33                              | 0,234                             | 0,156                | 0,50                               |
| Modell a)  | — 0,72  | 0,28 | 0,68 | 0,28  | 0,20              | —                                 | —                                 | —                    | —                                  |
| Modell b)  | — 0,11  | 0,06 | 0,17 | 0,06  | 0,04              | —                                 | —                                 | —                    | —                                  |

| $\Delta a$ | Al-Tl | Al-V | Al-Cr | Al-Mn | Al-Fe | Al-Co  | Al-Ga | Al-In | S-Se  |
|------------|-------|------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| beobachtet | 0,10  | 0,10 | 0,035 | 0,064 | 0,078 | — 0,10 | 0,04  | 0,176 | 0,20  |
| Modell a)  | 0,50  | 0,46 | 0,24  | 0,30  | 0,26  | 0,24   | 0,22  | 0,60  | 0,48  |
| Modell b)  | 0,02  | 0,02 | 0,01  | 0,01  | 0,01  | 0,01   | 0,01  | 0,03  | 0,007 |

Die Alaune fügen sich keinem der beiden Fälle; auch dem ersten nicht näherungsweise. Allerdings findet man eine gleichsinnige Abstufung der beobachteten und der modellmäßigen Inkremente. Die Inkremente des ersten Modells liegen etwa viermal höher als beob-

<sup>18</sup> L. H. AHRENS, The use of ionization potentials. Geochim. et Cosmochim. Acta 2 (1952) 155–169.

achtet, die des zweiten Modells betragen etwa zwei Drittel der beobachteten Inkremente bei den Übergängen zwischen einwertigen Kationen und etwa ein Fünftel bei den Übergängen zwischen dreiwertigen Kationen. Für die Übergänge Schwefel—Selen findet man eine etwas andere Abstufung. Das heißt beim Übergang von K-Al-S-Dh zu irgendeinem anderen Alaun beanspruchen die neuen Bausteine viel weniger Raum als einer Additivität der Ionenradien (für 6er-Koordination) entspricht. Andererseits resultiert durch den Einbau neuer Bausteine ein wesentlich größerer Volumenzuwachs der Elementarzelle als bei einer Packungsdichte von 50% zu erwarten ist. Daß die Volumenzunahme der Elementarzelle beim Übergang von Kalium zu anderen einwertigen Kationen, verglichen mit der Differenz der Ionenradien, so viel geringer ausfällt als beim Übergang von Al zu anderen dreiwertigen Kationen, ist verständlich. Die  $B^{3+}(H_2O)_6$ -Oktaeder besitzen eine geringere Deformierbarkeit und damit eine schwächere Anpassungsfähigkeit an andere Bausteine als die Komplexe der viel größeren einwertigen Kationen mit ihrer lockeren Wasserumgebung, die keine geometrisch scharf ausgeprägte Konfiguration aufweisen. Auch der verhältnismäßig große Volumenzuwachs beim Übergang S—Se ist aus der Starrheit der  $SeO_4$ -Tetraeder zu deuten.

Die auffallend niedrigen Gitterkonstanten der Kobalt-Alaune bezeugen die besondere Neigung des dreiwertigen Kobalt-Ions zur Bildung von Oktaeder-Komplexen.

Die Gitterkonstanten der bisher untersuchten drei Deuterat-Alaune unterscheiden sich innerhalb der hier erreichten Meßgenauigkeit (0,5 Promille) nicht von denen der entsprechenden Hydrat-Alaune. Beim  $\gamma$ -Alaun ist die große Gitterkonstante bemerkenswert. Auch daraus folgt, daß sich Na-Al-S-Dh nicht in das Schema der anderen Alaune einordnen läßt.

Die Additivität der Inkremente ist bei den Alaunen so zu deuten: Die Kationen mit ihrer jeweiligen näheren Umgebung bilden feste Struktureinheiten, deren Form und Raumbeanspruchung innerhalb des Gitterverbandes von den anderen Bauelementen nur geringfügig beeinflußt werden. Es liegt also eine Additivität der Radien von Kationen-Wasserkomplexen und  $SO_4$ - bzw.  $SeO_4$ -Tetraedern vor.

#### IV. Dielektrisches Verhalten

In Tab. 6 sind die dielektrischen Konstanten (DK) und die daraus mit der Lorentz-Lorenz-Formel [ $MP = MG (\epsilon - 1)/\rho (\epsilon + 2)$ ] berechneten Molpolarisationen MP (MG ist das Molekulargewicht) von



Tabelle 6.

Dielektrizitätskonstanten und Molpolarisation der Alaune bei 10 MHz und 20°C Orientierung bei  $\text{NH}_3\text{CH}_3$ -Alaunen [100], bei  $\text{NH}_3\text{NH}_2$ -Al-S-Dh [111], bei  $\text{NH}_3\text{OH}$ -Al-S-Dh [100]. Obere Reihe DK, untere Reihe MP in  $\text{cm}^3$

|                          | Al-S          | Al-Se        | V-S         | Cr-S        | Fe-S        | Ga-S          | Ga-Se       | In-S        |
|--------------------------|---------------|--------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|-------------|
| Na                       | 6,12<br>173,5 |              |             |             |             |               |             |             |
| K                        | 6,55<br>176   | 6,67<br>187  |             | 6,80<br>180 |             | 7,05<br>182   |             |             |
| Rb                       | 6,26<br>177,5 | 6,32<br>186  |             |             |             | 6,61<br>181,5 | 6,93<br>190 |             |
| Cs                       | 5,50<br>170   | 5,87<br>184  |             |             | 6,04<br>181 | 5,76<br>176   | 5,98<br>188 | 6,03<br>186 |
| $\text{NH}_4$            | 6,70<br>181   | 6,78<br>191  | 6,86<br>187 |             |             | 6,75<br>182,5 | 7,05<br>197 |             |
| $\text{NH}_3\text{CH}_3$ | 8,70<br>212   | 10,75<br>235 |             |             |             |               |             |             |
| $\text{NH}_3\text{NH}_2$ | 13,60<br>232  |              |             |             |             |               |             |             |
| $\text{NH}_3\text{OH}$   | 11,85<br>220  |              |             |             |             |               |             |             |
| Tl                       | 7,65<br>189   |              |             |             |             |               |             |             |

25 Alaunarten zusammengestellt. Die Werte wurden an Platten von etwa 20 mm Durchmesser und einer Dicke von 1 bis 3 mm für eine Meßfrequenz von 10 MHz bei 20°C mit dem Einbettungsverfahren<sup>19</sup> bestimmt. Die meisten Alaune zeigen zwischen 0° und 40°C keine ferroelektrischen Eigenschaften, so daß im allgemeinen die Orientierung der Scheiben gleichgültig war. In den Fällen, wo ferroelektrische Effekte zu erwarten waren — z.B. bei den  $\text{NH}_4$ -,  $\text{NH}_3\text{CH}_3$ -,  $\text{NH}_3\text{NH}_2$ - und  $\text{NH}_3\text{OH}$ -Alaunen —, wurde eine bestimmte Orientierung eingehalten; diese ist in Tab. 6 verzeichnet. Die relativen Fehler liegen unter 10%.

<sup>19</sup> S. HAUSSÜHL, Das dielektrische Verhalten der Alkalihalogenide vom Steinsalz-Typus. Z. Naturf. 12a (1957) 445—447.

Von mehreren Gliedern wurden auch die Temperaturkoeffizienten der dielektrischen Konstanten gemessen. Es ergab sich hierbei, daß Alaune mit asymmetrischen Bausteinen (Methylamin, Hydrazin und Hydroxylamin) sich anders verhalten als die übrigen Alaune. Diese Alaune besitzen einen negativen Temperaturkoeffizienten von der Größenordnung 1 Promille pro Grad. Die übrigen Alaune dagegen zeigen ein schwaches Ansteigen der Dielektrizitätskonstanten mit der Temperatur (Koeffizient etwas unter 1 Promille pro Grad). Außerdem wurde bei den Alaunen mit asymmetrischen Bausteinen eine schwache Dispersion der DK mit der Meßfrequenz festgestellt. Im Frequenzgebiet von 0,1 bis 10 MHz fällt die DK dieser Substanzen um etwa 2%, bei den anderen Alaunen dagegen nicht. Sowohl das Temperaturverhalten als auch die Frequenzdispersion deuten auf ferro-elektrische Prozesse. Bei den Methylamin-Alaunen sind ferro-elektrische Erscheinungen schon länger bekannt. Da bei den Alaunen die Molvolumina nur wenig variieren, haben die Molpolarisationen qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie die DK.

Aus Tab. 6 ist folgendes zu entnehmen:

1. Die dielektrischen Konstanten variieren bei den Alaunen nur sehr wenig mit Ausnahme der Kristalle mit asymmetrischen Bausteinen, deren DK erheblich über den Werten der übrigen Alaune liegen. Auch dies ist ein Hinweis auf die ferro-elektrischen Eigenschaften dieser Substanzen.

2. Die DK nehmen in der Reihenfolge Cs—Rb—K—NH<sub>4</sub>—Tl zu.

3. Beim Übergang von Al zu anderen dreiwertigen Kationen und beim Übergang von Schwefel zu Selen nehmen die DK zu.

4. Bezüglich des dielektrischen Verhaltens zeigen die drei Alauntypen nur kleine Unterschiede. Die  $\beta$ -Alaune weisen etwas niedrigere DK-Werte auf als die  $\alpha$ -Alaune, wie man aus einem Vergleich der Differenzen bei den S- und Se-Alaunen ersieht. Die verhältnismäßig kleine DK von Na-Al-S-Dh ist weder bei den  $\alpha$ -Alaunen noch bei den  $\beta$ -Alaunen einzureihen.

5. Die Reihenfolge der DK entspricht etwa dem Verlauf der reziproken Zersetzungstemperaturen bzw. Wasserdampf-Tensionen.

Das dielektrische Verhalten der Alaune ist also — wenn man von den Gliedern mit asymmetrischen Bausteinen absieht — durch eine einfache Gesetzmäßigkeit gekennzeichnet: Je stärker die Bindung der Wasserkomplexe an den ein- und dreiwertigen Kationen ist, desto niedriger liegen die DK. Die Polarisierbarkeit der einwertigen Kationen bestimmt die Bindungsfestigkeit der sie umgebenden Wassermoleküle

und damit den Beitrag dieser Wassermoleküle zur Molpolarisation weitgehend. Dem Einfluß dieses Effektes auf die Molpolarisation wirkt aber in jedem Falle die Additivität der Ionenpolarisation entgegen. Dies zeigt sich z.B. an  $\text{Ti-Al-S-Dh}$ ; dort übertrifft der Beitrag des  $\text{Ti}$ -Ions zur Gesamtpolarisation offenbar die Reduktion der Polarisation in den benachbarten Wassermolekülen.

Qualitativ befolgen die Alaune eine bei den Alkalihalogeniden gültige Regel über den Zusammenhang zwischen dielektrischen und elastischen Eigenschaften. Dort ist das Produkt aus  $\text{MP}$  und der elastischen Konstante  $c_{11}$  (oder auch der reziproken Kompressibilität) nahezu konstant. Größeren elastischen Konstanten entsprechen kleinere  $\text{MP}$  und damit bei den Alaunen auch kleinere  $\text{DK}$ . Vor allem im Verlauf der  $\text{DK}$  in den Reihen mit festem einwertigem Kation und auch im Unterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Typ kommt diese Regel zum Ausdruck.

## V. Elastisches Verhalten, Festigkeit

### a) Elastische Konstanten

Nach der phänomenologischen Theorie von W. Voigt<sup>20</sup> ist das elastische Verhalten kubischer Kristalle mit drei Konstanten  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  und  $c_{44}$  zu beschreiben. In Tab. 7 sind diese elastischen Konstanten und die Konstante  $c' = (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})/2$  für 50 verschiedene Alaunarten angegeben. Mit Ausnahme von  $\text{Ti-In-S-Dh}$ ,  $\text{Rb-Fe-S-Dh}$  und  $\text{NH}_3\text{OH-Ga-S-Dh}$  wurde bei wasserhellen Alaunen das verbesserte Schaefer-Bergmann-Verfahren<sup>21</sup> angewandt. Alle übrigen größtenteils im sichtbaren Spektralbereich stark absorbierenden Kristalle wurden mit dem Impulsecho-Verfahren untersucht, das nur weniger genaue Werte liefert. Es handelt sich um folgende Alaunarten: Die oben bezeichneten Ausnahmen, Alaune des Chroms, Vanadins und Titans.

Beim Schaefer-Bergmann-Verfahren bzw. Impulsecho-Verfahren liegen die relativen Fehler unter folgenden Schranken:

$$\begin{aligned} c_{11} \text{ und } c' &: 2 \text{ Promille bzw. } 1,5 \text{ Prozent} \\ c_{12} \text{ und } c_{44} &: 1 \text{ Prozent bzw. } 3 \text{ Prozent.} \end{aligned}$$

Die Werte gelten für  $22^\circ\text{C}$  mit einigen Ausnahmen, die in der Tabelle besonders gekennzeichnet sind (einige Alaune existieren nur bei

<sup>20</sup> W. VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig 1928.

<sup>21</sup> S. HAUSSÜHL, Verbesserung dynamischer Verfahren zur Messung elastischer Konstanten von Kristallen. Fortschr. Miner. 35 (1957) 4–7.

Tabelle 7. *Elastische Konstanten der Alaune*

Erste Reihe  $c_{11}$ , zweite Reihe  $c'$ , dritte Reihe  $c_{12}$ , vierte Reihe  $c_{44}$ . Einheit  $10^{11}$  erg · cm<sup>-3</sup>. Die mit \* bzw. \*\* gekennzeichneten Werte gelten für 0° bzw. 15°C, die übrigen für 22°C

|                                 | Al-S<br>Hydrat                   | Al-S<br>Deuterrat                | Al-Se                                    | V-S                            | Cr-S                          | Fe-S                               | Ga-S                                     | Ga-Se                            | In-S                               |
|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--|----------------------------------|------------------------------------|
| K                               | 2,465<br>2,610<br>1,025<br>0,865 | 2,459<br>2,585<br>0,995<br>0,858 | 2,330<br>2,425<br>0,97<br>0,775          | 2,67*<br>2,77<br>1,30<br>0,785 | 2,36<br>2,53<br>1,01<br>0,845 | 2,262**<br>2,395<br>0,886<br>0,821 | 2,356<br>2,524<br>0,994<br>0,849         |                                  |                                    |
| Rb                              | 2,535<br>2,628<br>1,033<br>0,844 |                                  | 2,426<br>2,489<br>0,996<br>0,778         | 2,86<br>2,94<br>1,34<br>0,84   | 2,47<br>2,61<br>1,03<br>0,86  | 2,45<br>2,57<br>0,99<br>0,85       | 2,450<br>2,575<br>0,996<br>0,853         | 2,313<br>2,404<br>0,935<br>0,780 | 2,366<br>2,486<br>0,954<br>0,826   |
| Cs                              | 3,115<br>3,166<br>1,539<br>0,839 | 3,118<br>3,172<br>1,536<br>0,855 | 2,608<br>2,635<br>1,178<br>0,742         | 3,04<br>3,12<br>1,60<br>0,80   | 3,07<br>3,12<br>1,48<br>0,85  | 3,038<br>3,102<br>1,484<br>0,841   | 3,069<br>3,117<br>1,533<br>0,816         | 2,530<br>2,586<br>1,13<br>0,756  | 2,957<br>2,998<br>1,407<br>0,816   |
| Tl                              | 2,540<br>2,648<br>1,13<br>0,814  | 2,542<br>2,649<br>1,124<br>0,816 | 2,350<br>2,431<br>1,046<br>0,733         | 2,85<br>2,92<br>1,44<br>0,78   |                               |                                    | 2,459<br>2,614<br>1,109<br>0,83          |                                  | 2,31*<br>2,47<br>1,03<br>0,80      |
| NH <sub>4</sub>                 | 2,520<br>2,615<br>1,09<br>0,811  |                                  | 2,384<br>2,466<br>1,04<br>0,752          | 2,72<br>2,80<br>1,41<br>0,735  | 2,49<br>2,58<br>1,07<br>0,80  | 2,413<br>2,520<br>1,023<br>0,802   | 2,395<br>2,515<br>1,029<br>0,805         | 2,268<br>2,376<br>0,968<br>0,758 | 2,351**<br>2,466<br>1,011<br>0,785 |
| NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | 2,971<br>2,940<br>1,732<br>0,584 |                                  | 2,736<br>2,715<br>1,608<br>0,543         | 2,80<br>2,79<br>1,66<br>0,56   |                               | 2,875<br>2,844<br>1,661<br>0,576   | 2,898<br>2,854<br>1,686<br>0,562         |                                  | 2,703**<br>2,681<br>1,551<br>0,554 |
|                                 |                                  |                                  |  |                                |                               |                                    |  |                                  |                                    |
| Na-Al-S-Dh                      |                                  | 3,514<br>3,628<br>2,202<br>0,77  | NH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> -Al-S-Dh |                                |                               | 2,621<br>2,751<br>1,755<br>0,563   | NH <sub>3</sub> OH-Al-S-Dh               |                                  | 2,416<br>2,744<br>1,774<br>0,649   |
| Cs-Ti-S-Dh                      |                                  | 3,00<br>3,09<br>1,50<br>0,84     | NH <sub>3</sub> OH-Ga-S-Dh               |                                |                               | 2,36*<br>2,64<br>1,60<br>0,66      | C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -V-S-Dh |                                  | 3,51*<br>3,42<br>2,29<br>0,52      |



tiefere Temperaturen und konnten daher nicht bei 22 °C untersucht werden).

Die physikalische Bedeutung der hier mitgeteilten dynamischen elastischen Konstanten sei kurz erläutert: Die Konstante  $c_{11}$  ist gemäß  $c_{11} = \rho \cdot v_{11}^2$  mit der Geschwindigkeit  $v_{11}$  einer in [100] sich ausbreitenden Longitudinalwelle verknüpft. Sie stellt also einen Widerstand gegen eine longitudinale elastische Deformation in Richtung [100] bei Vernachlässigung der Querkontraktion dar. Diese Querkontraktion  $Q_{100}$  ist bei einer solchen Beanspruchung

$$Q_{100} = - \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}}.$$

Demnach ist die Konstante  $c_{12}$  ein Maß für die Querkontraktion, d. h. für die gegenseitige Kopplung der Bausteine. Außerdem hängt die dynamische Kompressibilität  $K$  gemäß  $3/(c_{11} + 2 c_{12}) = K$  auch von  $c_{12}$  ab. Die Konstante  $c_{44}$  repräsentiert den Widerstand gegen eine reine Schubbeanspruchung in Richtung [100]. Die Konstante  $c'$  entspricht dem Widerstand gegen eine longitudinale Beanspruchung in Richtung [110] (bei Vernachlässigung der Querkontraktion).

Über den qualitativen Verlauf der elastischen Konstanten ist folgendes aus Tab. 7 abzulesen:

1. Die Alaune besitzen nur eine geringe elastische Anisotropie. Mit Ausnahme der Methyamin-Alaune ist stets  $c_{11} < c'$ .

2. Die Cauchy-Relation ( $c_{12} = c_{44}$ ) ist bei keinem Alaun auch nur näherungsweise erfüllt. Immer ist  $c_{12} > c_{44}$ . Die Differenzen sind am größten bei Alaunen mit asymmetrischen Bausteinen.

3. Die drei Alauntypen zeigen im elastischen Verhalten große Unterschiede: Die Konstanten  $c_{11}$  und  $c_{12}$  liegen bei  $\beta$ -Alaunen etwa 15% bzw. 50% über den Werten vergleichbarer  $\alpha$ -Alaune. Der  $\gamma$ -Alaun Na-Al-S-Dh zeichnet sich durch auffallend hohe Werte  $c_{11}$  und  $c_{12}$  aus. Seine Sonderstellung wird dadurch besonders deutlich.

4. Die Konstanten  $c_{11}$ ,  $c'$  und mit wenigen Ausnahmen auch die übrigen Konstanten fallen mit zunehmender Gitterkonstanten bei den Alaunen gleichen Typs.

5. Die Konstanten  $c_{12}$  und  $c_{44}$  variieren wenig. Glieder mit asymmetrischen Bausteinen haben größere  $c_{12}$  und kleinere  $c_{44}$ .

Unter Benutzung dieser Gesetzmäßigkeiten und vor allem bei Berücksichtigung der quantitativen Abstufung der elastischen Konstanten kann man nicht nur die Typenzugehörigkeit eines Alaunes bestimmen, sondern auch die elastischen Konstanten jedes beliebigen Alaunes abschätzen.

Zur Diskussion des quantitativen elastischen Verhaltens ist ein Vergleich mit dem in Abschnitt II angegebenen Modell (Abb. 1) zweckmäßig, unter Benutzung eines bei den Alkalihalogeniden geltenden Zusammenhanges zwischen Gitterkonstanten und elastischen Konstanten<sup>22</sup>.

Diese Beziehungen lauten:

$$c_{ij} = F_{ij} (ze)^2 \cdot r^{-4}.$$

Dabei bedeuten  $e$  die Elementarladung,  $z$  die mittlere Ionenwertigkeit und  $r$  eine geeignet zu wählende Gitterdimension. Die  $F_{ij}$  sind Faktoren der Größenordnung 1, die sich aus der Geometrie des jeweiligen Gittertyps ergeben und nicht explizit von  $r$  abhängen. Außerdem enthalten die  $F_{ij}$  diejenigen Beiträge zu den elastischen Konstanten, die von Bindungskräften höherer Ordnung herrühren (Van-der-Waals-Bindungsanteil, Deformierbarkeit der Elektronenhüllen). Bei den Alkalihalogeniden wächst z. B.  $F_{11}$  gesetzmäßig von LiF bis RbJ etwa um den Faktor 2. Auch bei den Alaunen sollten die Glieder mit größerer Gesamtdeformierbarkeit der Elektronenhüllen auch größere  $F_{11}$ -Werte aufweisen. Um dies zu prüfen, wurden mit Hilfe der gemessenen Konstanten  $c_{11}$  die Größen  $\overline{F}_{11} = c_{11}(ze)^{-2}r^4$  berechnet. Für  $r$  wurde ein Viertel der Gitterkonstante, für  $z$  eine mittlere Ionenwertigkeit 2 eingetragen. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengestellt. Erwartungsgemäß prägen sich hier die verschiedenen Typen noch stärker aus als bei den elastischen Konstanten. Der hohe Wert des  $\gamma$ -Na-Al-S-Dh steht isoliert gegen die  $\overline{F}_{11}$  der  $\beta$ -Alaune, und gegen diese sind die noch kleineren  $\overline{F}_{11}$  der  $\alpha$ -Alaune abgestuft. In den Reihen mit festem einwertigem Kation ändern sich diese Werte nur wenig; dies ist auf Grund der ohnedies geringen Deformierbarkeit der dreiwertigen Kationen zu verstehen. Bemerkenswert ist die Änderung der  $\overline{F}_{11}$  in den Reihen mit festem dreiwertigem Kation. Hier kommt der Einfluß der verschiedenen Deformierbarkeit der einwertigen Kationen zum Ausdruck. Man findet für  $\alpha$ -Rubidium-,  $\alpha$ -Thallium- und  $\alpha$ -Ammonium-Alaune ähnliche Werte, für  $\alpha$ -Kalium-Alaune etwa 50% geringere und für  $\alpha$ -Cs-Alaune etwa 100% höhere Werte. Diese Unterschiede für K, Rb und Cs entsprechen den Differenzen der Ionendeformierbarkeiten. Zu ähnlichen Ergebnissen führt auch eine Betrachtung der reziproken Kompressibilität  $K^{-1} = (c_{11} + 2 c_{12})/3$ . Wie eine frühere Unter-

<sup>22</sup> S. HAUSSÜHL, Das elastische Verhalten und die Eigenschaften der Gitterbausteine bei den Alkalihalogeniden vom Steinsalz-Typ. Z. Kristallogr. **110** (1958) 67–84.

Tabelle 8.  $\overline{F}_{11}$ - und  $\overline{F}_R$ -Werte, berechnet aus den beobachteten Daten gemäß  $\overline{F}_{ij} = c_{ij} \cdot (2e)^{-2} \cdot (a/4)^4$ ;  $a$  ist die Gitterkonstante (siehe Tabelle 4).

Erste Reihe  $\overline{F}_{11}$ , zweite Reihe  $\overline{F}_R$ . Die mit \* bzw. \*\* gekennzeichneten Werte gelten für 0° bzw. 15°C, die übrigen für 22°C

|                                 | Al-S           | Al-Se          | V-S             | Cr-S           | Fe-S             | Ga-S            | Ga-Se          | In-S             |
|---------------------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|------------------|-----------------|----------------|------------------|
| Na                              | 0,331<br>0,249 |                |                 |                |                  |                 |                |                  |
| K                               | 0,228<br>0,138 | 0,232<br>0,142 | 0,256*<br>0,168 | 0,220<br>0,137 | 0,215**<br>0,128 | 0,220<br>0,135  |                |                  |
| Rb                              | 0,241<br>0,146 | 0,247<br>0,150 | 0,280<br>0,181  | 0,238<br>0,146 | 0,239<br>0,144   | 0,235<br>0,142  | 0,237<br>0,143 | 0,239<br>0,144   |
| Cs                              | 0,308<br>0,204 | 0,274<br>0,174 | 0,308<br>0,211  | 0,307<br>0,201 | 0,307<br>0,202   | 0,307<br>0,205  | 0,270<br>0,170 | 0,309<br>0,201   |
| Tl                              | 0,241<br>0,152 | 0,238<br>0,150 | 0,281<br>0,188  |                |                  | 0,237<br>0,151  |                | 0,231*<br>0,146  |
| NH <sub>4</sub>                 | 0,239<br>0,149 | 0,242<br>0,151 | 0,267<br>0,181  | 0,239<br>0,148 | 0,235<br>0,145   | 0,230<br>0,143  | 0,235<br>0,145 | 0,237**<br>0,147 |
| NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | 0,307<br>0,222 | 0,300<br>0,218 | 0,297<br>0,217  |                | 0,304<br>0,219   | 0,304<br>0,219  |                | 0,300**<br>0,215 |
| NH <sub>3</sub> OH              | 0,235<br>0,193 |                |                 |                |                  | 0,232*<br>0,183 |                |                  |

|  |                |  |                |            |                |
|--|----------------|--|----------------|------------|----------------|
| NH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> -Al-S-Dh | 0,262<br>0,204 | C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -V-S-Dh | 0,396<br>0,304 | Cs-Ti-S-Dh | 0,307<br>0,205 |
|--|----------------|--|----------------|------------|----------------|

suchung an KCN und an den Alkalihalogeniden<sup>22</sup> sowie an Hydrazindichlorid und Kristallen des Flußspat-Typs (noch nicht veröffentlicht) zeigte, erhöht sich beim Einbau asymmetrischer Bausteine die Konstante  $c_{12}$  gegenüber den bei regulären Bausteinen zu erwartenden Werten erheblich. Dagegen ändert sich die Kompressibilität nur wenig. Bei solchen Kristallen ist es günstiger, an Stelle der  $\overline{F}_{11}$ -Werte die entsprechenden Größen  $(\overline{F}_{11} + 2 \overline{F}_{12})/3 = \overline{F}_R$  zu vergleichen. Aus den ebenfalls in Tab. 8 aufgeführten Werten  $\overline{F}_R$  erkennt man, daß die Ionen des Methylamins, Hydrazins, Hydroxylamins und Guanidins wesentlich höhere Beiträge zu den elastischen Größen liefern als z. B. das Ammonium-Ion.

Es sei nun das elastische Verhalten von Caesiumchlorid<sup>23</sup> mit dem der Alaune verglichen. Dies wird nahegelegt durch die Verwandtschaft des in Abb. 1 angegebenen Modellgitters der Alaune mit dem CsCl-Typ. Die elastischen Konstanten von  $\beta$ -CsCl sind für 20°C (Einheit  $10^{11} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$ ):

$$c_{11} = 3,64, \quad c_{12} = 0,92, \quad c' = 3,08, \quad c_{44} = 0,80.$$

Mit der Gitterkonstanten  $4,11 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  findet man  $\overline{F_{11}} = 0,28$  und  $\overline{F_R} = 0,14$ . Für die  $\beta$ -Alaune sind die entsprechenden Mittel etwa 0,30 und 0,20; die  $\alpha$ -Alaune haben Mittelwerte von etwa 0,24 und 0,14. Aus der Ähnlichkeit dieser Werte ist zu schließen, daß bei den Alaunen ebenso wie beim Caesiumchlorid die Ionenbindung vorherrscht.

Die beiden anderen elastischen Konstanten  $c_{12}$  und  $c_{44}$  sind bei den Alaunen gegenüber den Werten des CsCl-Modelles etwas höher. Dies hängt mit der geringen elastischen Anisotropie der Alaune zusammen. Die Hauptbindungsrichtungen des CsCl-Typs sind bei den Alaunen durch den Einbau des Kristallwassers verwischt. Dies ergibt sich auch aus den morphologischen Eigenschaften. Bei elastischer Isotropie ist  $c_{11} = c_{12} + 2c_{44}$ . Wegen der geringen Anisotropie der Alaune müssen daher die Verhältnisse  $c_{12}/c_{11}$  und  $c_{44}/c_{11}$  größer sein als bei CsCl; dort ist  $c_{11} \gg (c_{12} + 2c_{44})$ . Daß  $c_{12}$  größere Werte als  $c_{44}$  annimmt, ist nach den bisherigen Erfahrungen über das elastische Verhalten kubischer Kristalle zu erwarten. Der Fall  $c_{12} < c_{44}$  oder  $c_{12} \approx c_{44}$  tritt nur in Gittern auf, bei denen die Elektronenhüllen der Bausteine sich besonders stark in Richtung  $[110]$  überlappen. Dies liegt z. B. bei den Lithiumhalogeniden, bei MgO und bei vielen im Diamant- oder Zinkblende-Typ kristallisierenden Substanzen vor. Schon geringe Überlappungen in  $[100]$  veranlassen ein Überwiegen von  $c_{12}$ .

Die hier untersuchten Hydrat- und Deuterat-Alaune unterscheiden sich im elastischen Verhalten kaum.

Zum Schluß dieser Betrachtungen seien noch die strukturellen Unterschiede der drei Alauntypen im Zusammenhang mit dem elastischen Verhalten gestreift. Wie schon eingangs erwähnt wurde, haben die einwertigen Kationen bei den  $\beta$ -Alaunen eine größere Zahl von Nachbarn erster Sphäre als bei den  $\alpha$ -Alaunen. Dadurch wirken die einwertigen Kationen bei den  $\beta$ -Alaunen auf ihre Nachbarschaft verfestigend. Dies äußert sich auch in den tatsächlich beobachteten höheren elastischen Konstanten  $c_{11}$  und  $c_{12}$ . Andere strukturelle Gesichts-

<sup>23</sup> S. HAUSSÜHL, Elastische Eigenschaften von Kristallen des CsCl-Typs. Acta Crystallogr. **13** (1960) 685–687.



punkte lassen sich für die Unterschiede zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alaunen nicht auffinden. Im einzelnen ist allerdings zu prüfen, welchen Einfluß schon eine geringe Änderung der Orientierung der  $\text{SO}_4$ - bzw.  $\text{SeO}_4$ -Tetraeder auf die elastischen Konstanten haben kann. Beim  $\gamma$ -Alaun mit seinen noch größeren elastischen Konstanten  $c_{11}$  und  $c_{12}$  sind die Sauerstoffionen der  $\text{SO}_4$ -Tetraeder im Gegensatz zu den beiden anderen Alauntypen mehr nach den einwertigen Kationen gerichtet. Aus diesem Eintauchen der Sauerstoff-Ionen in die Bindungssphäre des einwertigen Kations resultiert eine Bindungsverfestigung, welche nach Ausweis der elastischen Konstanten diejenige der  $\beta$ -Alaune sogar übertrifft.

Jedenfalls hat diese Betrachtung gezeigt, daß die elastische Differenzierung der verschiedenen Alaune mit den bekannten Strukturunterschieden eng korreliert ist. Darüber hinaus vermögen diese Beispiele einen Eindruck über die Bedeutung kleiner Koordinationsunterschiede für die Elastizität von Kristallen zu vermitteln.

### b) Festigkeit

Die Alaune zeigen ebenso wie Kristalle vom CsCl-Typ keine ausgezeichnete Spaltbarkeit. Dagegen findet man bei den  $\beta$ -Alaunen eine bevorzugte Neigung zur Entstehung von Sprüngen und Brüchen nach (110). Die  $\alpha$ -Alaune und  $\gamma$ -Na-Al-S-Dh lassen diese bevorzugte Orientierung der Bruchflächen viel seltener erkennen. Die Bevorzugung der (110)-Flächen ist auch gut mit dem Modell vom CsCl-Typ verträglich.

Ferner beobachtet man bei den  $\beta$ -Alaunen eine viel höhere Empfindlichkeit gegen mechanische Deformation als bei den anderen Alaunen. Sehr schwache Beanspruchungen, wie sie z. B. bei kleinen Temperaturdifferenzen auftreten, führen schon zur Bildung von Sprüngen. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, hängt diese Erscheinung auch mit der starken thermischen Ausdehnung der  $\beta$ -Alaune zusammen.

Im Gegensatz zu Kristallen des CsCl-Typs ist die Fähigkeit zur plastischen Verformung bei den Alaunen kaum vorhanden, die Alaune sind spröde. Dieser Unterschied ist verständlich, weil die Form der Bausteine [ $\text{B}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder und  $\text{SO}_4$ - bzw.  $\text{SeO}_4$ -Tetraeder] erheblich von der Kugel abweicht.

Messungen der Schleiffestigkeit der Alaune in verschiedenen Flüssigkeiten, wie sie früher von W. v. ENGELHARDT<sup>24</sup> z. B. an Quarz und

---

<sup>24</sup> W. v. ENGELHARDT, Untersuchungen über die Schleifhärte des Quarzes und anderer fester Stoffe in verschiedenen Flüssigkeiten. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physikal. Kl. (1942).

von W. v. ENGELHARDT und S. HAUSSÜHL<sup>25</sup> an den Alkalihalogeniden vom Steinsalz-Typ durchgeführt wurden, ergaben unter verschiedenen Alaunen nur geringe Unterschiede. Bemerkenswert ist aber die im Vergleich zu Alkalihalogeniden (mit ähnlicher Gitterenergie und ähnlichen elastischen Konstanten) außerordentlich geringe Schleiffestigkeit. Die Werte für die Alaune liegen z. B. bei etwa 7% derjenigen von Kaliumjodid. Die geringe Schleiffestigkeit der Alaune mag drei Gründe haben:

1. Die freie Grenzflächenenergie ist bei den Alaunen wegen der Hydratation der Bausteine wesentlich kleiner als bei den Alkalihalogeniden.
2. Die geringe Plastizität verhindert die Ausbildung plastisch verfestigter Gebiete, die dem Abschleiß einen viel größeren Widerstand entgegenzusetzen als nicht verformtes Material.
3. Wegen der niederen Schmelztemperaturen können die bei der Arbeit der Schleifkörner lokal auftretenden Temperaturerhöhungen Schmelzprozesse auslösen und damit die Schleiffestigkeit herabsetzen.

Tabelle 9. *Schleiffestigkeiten (reziproke Abschleiß-Volumina) einiger Alaune und Alkalihalogenide in verschiedenen Flüssigkeiten unter normierten Bedingungen*<sup>25</sup>.  
Einheit  $\text{cm}^{-3}$ . Schleiffläche (100)

|  | Xylol | 0,1 molare<br>Stearinsäure<br>in Xylol | Oktanol | 0,1 molares<br>Oktanol<br>in Xylol |
|--|-------|--|---------|------------------------------------|
| Na-Al-S-Dh                               | 6,06  | 4,13                                   | 5,13    | 4,55                               |
| K-Al-S-Dh                                | 4,88  | 3,70                                   | 4,42    | 3,60                               |
| Rb-Al-S-Dh                               | 5,41  | 3,46                                   |         |                                    |
| Cs-Al-S-Dh                               | 5,88  | 4,26                                   |         |                                    |
| NH <sub>4</sub> -Al-S-Dh                 | 5,05  | 3,76                                   |         |                                    |
| NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -Al-S-Dh | 3,83  | 3,23                                   |         |                                    |
| NaCl                                     | 75    | 50,3                                   |         |                                    |
| NaBr                                     | 67    | 37,5                                   |         |                                    |
| NaJ                                      | 58    | 34,8                                   |         |                                    |
| KJ                                       | 78,7  | 39,3                                   |         |                                    |
| RbJ                                      | 83    | 55,8                                   |         |                                    |

<sup>25</sup> W. v. ENGELHARDT und S. HAUSSÜHL, Schleiffestigkeit und spezifische freie Grenzflächenenergie der Alkalihalogenide vom NaCl -Typus. Kolloid-Z. **173** (1960) 20–35.

Dieser Effekt wird noch verstärkt durch die im Vergleich zu den Alkalihalogeniden sehr geringe Wärmeleitfähigkeit der Alaune.

In Tab. 9 sind die relativen Schleiffestigkeiten mehrerer Alaune und Alkalihalogenide in verschiedenen Flüssigkeiten angegeben. Die Definition dieser Schleiffestigkeit und die Versuchsbedingungen sind dieselben wie in der Arbeit von W. v. ENGELHARDT und S. HAUSSÜHL<sup>25</sup>.

Wie bei den Alkalihalogeniden bewirken geringe Zusätze von grenzflächenaktiven Stoffen eine überraschend starke Herabsetzung der Schleiffestigkeit.

## VI. Thermische Ausdehnung, Thermo-elastisches Verhalten

### a) Thermische Ausdehnung

In Tab. 10 sind Koeffizienten der thermischen Ausdehnung für etwa 40 verschiedene Alaunarten angegeben. Die Werte gelten für 0°C, sie wurden mit einem optischen Interferenzdilatometer in einem zwischen -25° und 20°C gelegenen Temperaturintervall bestimmt. Die relativen Fehler liegen in allen Fällen unter 30/0.

Man findet folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die Unterschiede zwischen den drei Alaun-Typen sind außerordentlich hoch.  $\beta$ -Alaune besitzen im Mittel mehr als doppelt so hohe Koeffizienten als  $\alpha$ -Alaune. Der Wert des  $\gamma$ -Na-Al-S-Dh liegt etwas über denen der  $\alpha$ -Alaune. Das Verhalten der Ausdehnungskoeffizienten

Tabelle 10. Thermische Ausdehnungskoeffizienten  $\frac{d \log a}{dt}$  der Alaune

( $a$  Gitterkonstante). Einheit  $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Die Werte gelten für 0°C mit Ausnahme der Angaben in der zweiten Spalte (30°C) und des Wertes für  $\text{NH}_3\text{OH-Al-S-Dh}$  (10°C)

|                          | Al-S-Dh<br>0°C | Al-S-Dh<br>30°C | Al-S-Dd | Al-Se | V-S  | Cr-S  | Fe-S | Ga-S | Ga-Se | In-S |
|--------------------------|----------------|-----------------|---------|-------|------|-------|------|------|-------|------|
| Na                       | 15,0           |                 |         |       |      |       |      |      |       |      |
| K                        | 12,4           | 14,1            | 10,6    | 3,80  | 32,0 | 12,95 |      | 14,9 |       |      |
| Rb                       | 7,80           | 9,84            |         | 13,5  | 31,6 |       |      | 11,0 | 16,8  | 11,2 |
| Cs                       | 25,9           | 28,0            | 26,6    | 17,65 | 27,1 | 27,2  | 26,4 | 26,0 | 20,0  | 28,7 |
| Tl                       | 10,9           | 12,75           | 8,80    | 10,35 | 32,5 |       |      | 14,3 |       |      |
| $\text{NH}_4$            | 7,30           | 9,60            |         | 10,5  | 34,9 |       | 8,85 | 9,90 | 14,6  | 13,1 |
| $\text{NH}_3\text{CH}_3$ | 27,1           |                 |         | 28,3  | 29,0 |       | 28,8 | 27,5 |       |      |
| $\text{NH}_3\text{NH}_2$ | 28,9           |                 |         |       |      |       |      |      |       |      |
| $\text{NH}_3\text{OH}$   | 13,6           |                 |         |       |      |       |      |      |       |      |

ist daher ein ausgezeichnetes Kriterium für die Typenzugehörigkeit der Alaune, das sich vor allem auch an Kristallpulvern bei Benutzung röntgenographischer Methoden anwenden läßt.

2. In den Gruppen gleichen Typs findet man fast immer eine Zunahme der Koeffizienten mit wachsender Dichte. Eine eigenartige Ausnahme stellt K-Al-Se-Dh dar.

3. Alaune mit asymmetrischen Bausteinen weisen höhere Koeffizienten auf als vergleichbare Alaune mit symmetrischen Bausteinen.

4. Hydrat- und Deuterat-Alaune zeigen auch hier nur kleine Unterschiede.

Bei einigen Alaanarten des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Typs wurden die Messungen auf größere Temperaturintervalle ausgedehnt. Dabei stellte sich heraus, daß die Koeffizienten der  $\alpha$ -Alaune mit steigender Temperatur viel stärker zunehmen als die der  $\beta$ -Alaune. Wegen dieser starken Temperaturabhängigkeit (ca. 30% pro 100 °C) ist ein Vergleich der thermischen Ausdehnung verschiedener  $\alpha$ -Alaune nur unter Einbeziehung der Werte für tiefere Temperaturen sinnvoll. Hierüber existieren bisher nur wenige Messungen z. B. an K-Al-S-Dh und  $\text{NH}_4$ -Al-S-Dh<sup>26</sup>, so daß eine Erweiterung der vorliegenden Untersuchungen auf tiefere Temperaturen erforderlich ist.

Nach einer empirischen Regel von H. D. MEGAW<sup>27</sup> über Beziehungen zwischen Ausdehnungskoeffizienten und Koordination ist bei den  $\beta$ -Alaunen aus den höheren Werten der Ausdehnungskoeffizienten auf eine höhere Koordination zu schließen. Auch diese Messungen bestätigen daher die schon mehrmals hier hervorgehobenen strukturellen Unterschiede zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alaunen.

Die unter 2. und 3. genannten Gesetzmäßigkeiten findet man auch bei vielen anderen Kristallarten (z. B. Alkalihalogenide, Formiate von Ca und Cd, Kristalle vom Flußspat-Typ). Diesen Regeln wird daher eine allgemeinere Bedeutung zukommen.

### b) Thermo-elastisches Verhalten

Die thermo-elastischen Konstanten  $T_{ij}$  kennzeichnen gemäß

$$T_{ij} = \frac{d \log c_{ij}}{dt}$$

die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten.

<sup>26</sup> A. K. SREEDHAR, Thermal expansion of crystals at low temperatures. J. Ind. Inst. Sci. [A] **36** (1954) 182—185.

<sup>27</sup> H. D. MEGAW, The thermal expansion of crystals in relation to their structure. Z. Kristallogr. **100** (1939) 58—76.



Tabelle 11. *Thermo-elastische Konstanten der Alaune*

Erste Reihe  $T_{11}$ , zweite Reihe  $T'$ , dritte Reihe  $T_{12}$ , vierte Reihe  $T_{44}$ . Einheit  $10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ . Die mit \* gekennzeichneten Werte gelten für  $0^{\circ}\text{C}$ , die übrigen für  $20^{\circ}\text{C}$

|                                 | Al-S<br>Hydrat                     | Al-S<br>Deuterat                         | Al-Se                               | Fe-S                                 | Ga-S                               | Ga-Se                             | In-S                                  |
|---------------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| K                               | 0,108<br>0,11<br>1,91<br>-0,95     | 0,157*<br>0,158<br>2,18<br>-1,01         | -0,547<br>-0,519<br>0,495<br>-1,11  |                                      | 0,17*<br>0,15<br>1,61<br>-0,73     |                                   |                                       |
| Rb                              | 0,051<br>0,105<br>1,38<br>-0,60    |  | -0,405<br>-0,377<br>0,29<br>-0,76   |                                      | 0,022<br>0,053<br>1,41<br>-0,69    | -0,32<br>-0,30<br>0,73<br>-0,89   | -0,633*<br>-0,603<br>-0,092<br>-0,855 |
| Cs                              | -0,517<br>-0,533<br>-0,69<br>-0,43 | -0,53*<br>-0,55                          | -0,281<br>-0,30<br>0,144<br>-0,69   | -0,534<br>-0,572<br>-0,64<br>-0,58   | -0,536<br>-0,558<br>-0,63<br>-0,54 | -0,28<br>-0,314<br>0,133<br>-0,70 | -0,575<br>-0,615<br>-0,81<br>-0,53    |
| Tl                              | 0,073<br>0,095<br>1,41<br>-0,79    | 0,085*<br>0,144<br>1,63<br>-0,79         | -0,27<br>-0,192<br>0,75<br>-0,74    |                                      | 0,01<br>0,019<br>1,41<br>-0,90     |                                   |                                       |
| NH <sub>4</sub>                 | -0,23<br>-0,206<br>0,56<br>-0,69   |  | -0,52<br>-0,51<br>0,096<br>-0,92    | -0,32*<br>-0,33<br>1,18<br>-1,30     | -0,138*<br>-0,154<br>0,82<br>-0,80 | -0,33<br>-0,36<br>0,445<br>-0,92  |                                       |
| NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | -0,448<br>-0,533<br>-0,83<br>-0,33 |  | -0,37<br>-0,55<br>-0,96<br>-0,39    | -0,385*<br>-0,546<br>-1,03<br>-0,243 | -0,414<br>-0,522<br>-0,82<br>-0,36 |                                   |                                       |
| Na-Al-S-Dh                      | -0,673<br>-0,69<br>-0,51<br>-0,985 | NH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> -Al-S-Dh | -0,047<br>-0,344<br>-0,91<br>-0,016 | NH <sub>3</sub> OH-Al-S-Dh           | 0,15<br>-0,78<br>-1,05<br>-2,14    |                                   |                                       |

In Tabelle 11 sind für über 30 verschiedene Alaune die thermo-elastischen Konstanten teils für  $0^{\circ}$ , teils für  $20^{\circ}\text{C}$  angegeben. Für diese Messungen wurde ein schon an anderen Kristallarten bewährtes Ultraschall-Verfahren<sup>15</sup> benutzt. Für die absoluten Fehler gelten folgende Schranken:  $T_{11}$  und  $T'$ :  $0,02 \cdot 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{12}$  und  $T_{44}$ :  $0,1 \cdot 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ . Bei

betragsmäßig großen Konstanten sind die Fehler im allgemeinen wesentlich geringer.

Noch überraschender als die Koeffizienten der thermischen Ausdehnung verhalten sich die thermo-elastischen Konstanten. Man findet zunächst Parallelen zum thermischen Verhalten: Die  $\beta$ -Alaune mit Ausnahme von Hydrazin-Al-S-Dh zeigen nur geringfügige Unterschiede. Sie besitzen ebenso wie  $\gamma$ -Na-Al-S-Dh nur negative Konstanten. Die Beträge liegen bei 0,5 Promille pro Grad C. Die Anisotropie ist sehr gering. Gegenüber anderen Kristallarten stellt dieses Verhalten keine Besonderheit dar (Alkalihalogenide vom NaCl- und vom CsCl-Typ, Kristalle der Guanidin-aluminium-sulfat-hexahydrat-Gruppe).

Dehnt man die Messungen der thermo-elastischen Konstanten auf ein größeres Temperaturintervall aus, so findet man wie bei der thermischen Ausdehnung, daß nur die Konstanten der  $\alpha$ -Alaune eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen. Besonders in Nähe der Schmelztemperatur beobachtet man ein starkes Absinken dieser Konstanten. Die  $\alpha$ -Alaune zeigen auch im thermo-elastischen Verhalten kein ganz einheitliches Bild. Im einzelnen findet man bei den  $\alpha$ -Alaunen folgende Besonderheiten:

1. Sulfat- und Selenat-Alaune unterscheiden sich beträchtlich. Die  $T_{ij}$  der Selenat-Alaune liegen erheblich unter den Werten der entsprechenden Sulfat-Alaune. Bei den Sulfat-Alaunen sind  $T_{11}$  und  $T'$  betragsmäßig meist sehr klein, zum Teil sogar positiv; die Selenat-Alaune dagegen haben relativ hohe negative  $T_{11}$  und  $T'$ .

2.  $\alpha$ -Alaune besitzen ein positives  $T_{12}$  mit Ausnahme von Rb-In-S-Dh und  $\text{NH}_3\text{OH-Al-S-Dh}$ .

3. Bei einigen Rubidium- und Thallium-Alaunen beobachtet man eine hohe Anisotropie des thermo-elastischen Verhaltens.

4. Asymmetrische Bausteine führen auch hier zu Anomalien.

Besonders erstaunlich ist Punkt 1. Aus den großen positiven  $T_{12}$  ergeben sich mit den betragsmäßig geringen Konstanten  $T_{11}$  für viele  $\alpha$ -Alaune negative Temperaturkoeffizienten der Kompressibilität  $K = 3/(c_{11} + 2c_{12})$ . Eine solche Eigenschaft — Erhöhung des Widerstandes gegen Kompression mit wachsender Temperatur — wurde bisher an keinem Kristall beobachtet. Dieses Verhalten bringt eine mit der Temperatur wachsende Bindungsfestigkeit direkt zum Ausdruck. Das heißt, es werden mit höherer Temperatur solche Bindungszustände häufiger im zeitlichen Mittel eingenommen, die mit größerer Festigkeit gekoppelt sind. Um welche Prozesse es sich hierbei wohl handelt, erkennt man aus einem Vergleich der elastischen Konstanten

von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alaunen. Das Abweichen der thermoelastischen Konstanten von normalen Werten (etwa  $-0,5 \cdot 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ ) ist besonders groß bei  $T_{11}$ ,  $T'$  und  $T_{12}$ . Die entsprechenden elastischen Konstanten  $c_{11}$ ,  $c'$  und  $c_{12}$  der  $\beta$ -Alaune liegen erheblich über den Werten der  $\alpha$ -Alaune. Betragsmäßig kleine oder sogar positive  $T_{11}$ ,  $T'$  und  $T_{12}$  bezeugen daher, daß mit wachsender Temperatur solche Zustände häufiger auftreten, die eine Ähnlichkeit mit den in den  $\beta$ -Alaunen herrschenden Bindungsverhältnissen aufweisen. Die  $\alpha$ -Alaune mit solchen  $T_{ij}$  ändern sich in ihren Eigenschaften mit zunehmender Temperatur im Sinne einer Annäherung an die  $\beta$ -Alaune. Dies ist im Einklang mit der Beobachtung, daß bei solchen  $\alpha$ -Alaunen eine besonders starke Neigung zur spontanen Ausbildung von Kristallen der  $\beta$ -Modifikation aus hochübersättigten Lösungen besteht. Welche Konfigurationen und Bindungszustände im einzelnen bei diesen Vorgängen vorherrschen, läßt sich noch nicht entscheiden. Die Unterschiede in den thermoelastischen Konstanten der Sulfat- und Selenat-Alaune deuten darauf hin, daß dem Verhalten der  $\text{SO}_4$ - bzw.  $\text{SeO}_4$ -Tetraeder eine besondere Bedeutung zukommt.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die vorliegende Arbeit im Rahmen der Herrn Prof. Dr. K. SPANGENBERG und Herrn Prof. Dr. W. v. ENGELHARDT zur Verfügung gestellten Sachbeihilfen in dankenswerter Weise unterstützt. Dem Direktor des Mineralogischen Institutes der Universität Tübingen, Herrn Prof. Dr. W. v. ENGELHARDT, dankt der Verfasser bestens für sein freundliches Interesse an diesen Untersuchungen.

## Polysynthetic twinning of micas

By **R. SADANAGA** and **Y. TAKEUCHI**

Mineralogical Institute, Faculty of Science, University of Tokyo, Hongo, Tokyo,  
Japan

With 9 figures

(Received September 19, 1961)

### Auszug

Die möglichen Typen von polysynthetischen Glimmerzwillingen werden abgeleitet. Die Definition der Zwillingsgesetze erfolgt durch Angabe der Drehungen um die Normale zur (001)-Ebene. Für jeden Zwillingstyp werden die Interferenzdiagramme berechnet, mit experimentellen Daten verglichen und die Merkmale zur Unterscheidung der polysynthetischen Zwillinge von den entsprechenden Polytypen diskutiert. Die Beziehung zwischen der Symmetrie der Glimmerschichten und dem Auftreten bestimmter Zwillingstypen wird untersucht.

### Abstract

Possible types of polysynthetic twins in micas are theoretically derived and are classified by assuming their twin operations as rotations around an axis perpendicular to the mica sheet. For each of these types of twins, the features of its x-ray diffraction pattern and their experimental evidences are presented, and the method of discriminating polysynthetic twins from polytypes are discussed. The relation between the symmetry of the mica sheet and the selective occurrence of certain types of twins is also suggested.

### Introduction

Since HENDRICKS<sup>1</sup> initiated the investigation into the polytypism of micas, a large number of specimens have been examined and the extensive survey by SMITH and YODER<sup>2</sup> on this problem has established

---

<sup>1</sup> S. B. HENDRICKS and M. E. JEFFERSON, Polymorphism of micas with optical measurements. *Amer. Min.* **24** (1939) 729—771.

<sup>2</sup> J. V. SMITH and H. S. YODER, JR., Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs. *Min. Mag.* **31** (1956) 209—235.



the relationships between various types of mica polytypes. It appears however that there still occur unfortunate cases of mistaking polysynthetic twins for some kinds of polytypes owing to careless interpretation of their x-ray diffraction patterns. This situation arises from a dimensional relation characteristic of the mica lattice which, as explained in the following section, gives the x-ray diffraction pattern of a twin crystal an appearance of that of a single crystal.

If the twin individuals are so large in size that no coherency is practically retained among x-ray beams interfering with different individuals, the resultant is a composite of patterns, one from each individual. On the other hand, if every individual is as small as of the order of a unit cell and stacked together in some regularity, the twin crystal will produce a diffraction pattern peculiar to the ordered polysynthetic structure<sup>3</sup>. It is the purpose of the present paper to discuss the above two cases and to give relations between the diffraction patterns and the types of polysynthetic twinning. Since the geometry of the unit cell of the single-layer mica is fundamental to the discussion, it will be given first.

### Unit cell

It is a well known fact that the mica lattices are markedly pseudo-hexagonal; the  $b$  length being equal to  $\sqrt{3} a$  within experimental errors. A point important to the subsequent discussion is, however, the following dimensional relation characteristic of the unit cell of the single-layer mica:

$$3 c \cos (\pi - \beta) = a .$$

The alternate expression for this in reciprocal space is

$$a^* \cos \beta^* = c^*/3 ,$$

which implies that if we draw planes perpendicular to the  $c^*$  axis and passing through the reciprocal-lattice points on this axis, every lattice point with  $h = 3n$  lies in one of these planes. This feature is shown in Fig. 1 where only such a plane that passes through the origin is shown by the trace  $PP'$  in the  $b^*$ -axis projection. The spacing of these planes is equal to  $c^*$  and it will be seen that the distance from a lattice point with  $h \neq 3n$  to the nearest plane corresponds to  $c^*/3$ ; in other words, every lattice point lies in one of the planes with the equal

<sup>3</sup> T. Iro, X-ray studies on polymorphism (Maruzen Co., Tokyo, 1950).

Table 1. *Lattice constants of various micas*

| Structure type                             | Lattice constants |                   |                    |                        | $3a^* \cos \beta^*/c^*$ |
|--|-------------------|-------------------|--------------------|------------------------|-------------------------|
|  | $a \text{ \AA}$   | $b \text{ \AA}$   | $c \text{ \AA}$    | $\beta$                |                         |
| Octophyllite                               |                   |                   |                    |                        |                         |
| phlogopite (Mutsure Island)                | $5.339 \pm 0.002$ | $9.245 \pm 0.004$ | $10.136 \pm 0.004$ | $100.1 \pm 0.1^\circ$  | 0.999                   |
| phlogopite <sup>1</sup>                    | 5.3               | 9.2               | 10.2               | $100^\circ$            | 1.003                   |
| phlogopite <sup>1</sup>                    | 5.3               | 9.2               | 20.2               | $95^\circ$             | 0.996                   |
| phlogopite <sup>1</sup>                    | $5.268 \pm 0.002$ | $9.262 \pm 0.004$ | $20.375 \pm 0.004$ | $95.0^\circ$           | 1.010                   |
| phlogopite (Hoshi, Korea)                  | $5.314 \pm 0.01$  | $9.204 \pm 0.02$  | $10.314 \pm 0.005$ | $99^\circ 54' \pm 5'$  | 1.001                   |
| phlogopite (synthetic) <sup>4</sup>        | $5.347 \pm 0.01$  | $9.227 \pm 0.01$  | $20.252 \pm 0.005$ | $95^\circ 1' \pm 5'$   | 0.993                   |
| phlogopite (synthetic) <sup>4</sup>        | $5.310 \pm 0.01$  | $9.195 \pm 0.02$  | $10.136 \pm 0.005$ | $100^\circ 4' \pm 3'$  | 1.001                   |
| phlogopite (synthetic) <sup>4</sup>        | $5.206 \pm 0.002$ | $9.020 \pm 0.004$ | $20.045 \pm 0.004$ | $95.0^\circ$           | 1.005                   |
| lepidolite (Nagataré, Japan)               | $5.247 \pm 0.002$ | $9.041 \pm 0.004$ | $10.121 \pm 0.004$ | $100.0^\circ$          | 0.994                   |
| lepidolite (Minagi, Japan)                 | $5.292 \pm 0.01$  | $9.041 \pm 0.01$  | $10.160 \pm 0.005$ | $100.0^\circ$          | 1.001                   |
| zinnwaldite (Minagi, Japan)                | 5.43              | 9.40              | 10.32              | $100^\circ \pm 15'$    | 0.991                   |
| ferri-annite (synthetic) <sup>5</sup>      | $5.194 \pm 0.002$ | $9.003 \pm 0.004$ | $9.802 \pm 0.004$  | $100.1 \pm 0.1^\circ$  | 0.993                   |
| xanthophyllite (Chichibu, Japan)           |                   |                   |                    |                        |                         |
| Heptaphyllite                              |                   |                   |                    |                        |                         |
| muscovite <sup>6</sup>                     | 5.18              | 9.02              | 20.04              | $95^\circ 30'$         | 1.111                   |
| muscovite (synthetic) <sup>7</sup>         | $5.208 \pm 0.01$  | $8.995 \pm 0.02$  | $10.275 \pm 0.005$ | $101^\circ 35' \pm 5'$ | 1.188                   |
| muscovite (synthetic) <sup>7</sup>         | $5.189 \pm 0.01$  | $8.995 \pm 0.02$  | $20.097 \pm 0.005$ | $95^\circ 11' \pm 5'$  | 1.049                   |
| hydromuscovite (Maruo, Japan) <sup>8</sup> | 5.19              | 8.99              | 20.09              | $95^\circ 30'$         | 1.114                   |
| margarite (Chester, Mass.)                 | $5.123 \pm 0.01$  | $8.886 \pm 0.02$  | $19.221 \pm 0.005$ | $95.5^\circ$           | 1.078                   |

<sup>4</sup> H. S. YODER, JR. and H. P. EUGSTER, Phlogopite synthesis and stability range. *Geochem. Acta* **6** (1954) 157-185.<sup>5</sup> N. MORIMOTO, Private communication (1960).<sup>6</sup> W. W. JACKSON and J. WEST, The crystal structure of muscovite. *Z. Kristallogr.* **76** (1930) 211-227.<sup>7</sup> H. S. YODER, JR. and H. P. EUGSTER, Synthetic and natural muscovite. *Geochem. Acta* **8** (1955) 225-280.<sup>8</sup> T. TOMISAKA, On the chemical properties, optical properties and the structural types of some muscovites and phlogopites. *J. Min. Soc. Japan* **3** (1958) 710-721 [in Japanese].

spacing of  $c^*/3$ . It is thus possible to express the height of a reciprocal lattice point,  $hkl$ , from the plane  $PP'$  by  $(h + 3l)P^*$ , where  $P^* = c^*/3$ .

The above relation is, as seen in Table 1, strictly satisfied by the octophyllites in spite of the wide variation in their chemical composition, while there always appear some deviations from it in heptaphyllites. In octophyllites the coordination polyhedra around the small cations in the central plane of a composite layer are either exactly, or in a very good approximation, of regular octahedral symmetry; accordingly

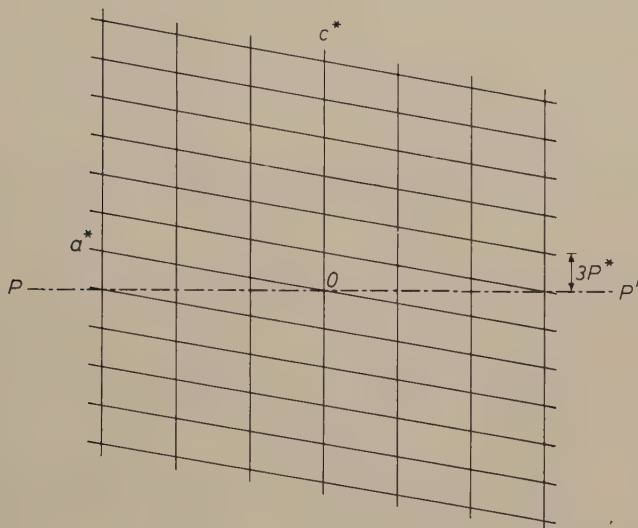


Fig. 1. Reciprocal lattice of the ideal single-layer mica projected along the  $b^*$  axis

the sheet structure of the silicon-oxygen linkage is nearly of the ideally regular configuration, thus the stacking of the composite layers is determined as the one expressible by the above relation. In the heptaphyllites, on the other hand, each of the coordination polyhedra around the small cations exhibits a considerable deviation from a regular octahedron<sup>9</sup>, hence some departure from the relation is brought about. In the subsequent discussion, therefore, the cases of octophyllites will be given a detailed treatment, and those of heptaphyllites will be referred to as departures from the general rules.

<sup>9</sup> E. W. RADOSLOVICH, The structure of muscovite,  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ . Acta Crystallogr. 13 (1960) 919—932.

## Twinning

### Possible twin operations

Generally speaking, twinning takes place in a crystal along such a composition plane and by such a twin operation that give the part of the structure along the twin boundary as small a distortion as possible. In the case of the mica structure under consideration, it is observed that twinning always occurs along a plane parallel to (001). If we assume a perfect hexagonal symmetry for the composite layers, it is most reasonable to consider that the composition plane passes through the sites of large cations situated between the composite layers, and the twin operation is a rotation by  $180^\circ$  about an axis along one of the directions, [100], [310],  $[3\bar{1}0]$ , [110], or  $[1\bar{1}0]$  and passing through one of the cations. In fact, if twinning takes place in a mica structure according to one of the ways described above, the coordination polyhedra around the large interlayer cations will remain unaltered; thus the structure in and near the composition plane suffers no distortion. In addition to the twin operations mentioned above, an operation by reflection across (001) may be conceived. However, since the symmetry of the single-layer mica is holohedral, the twinning by reflection is equivalent to that by the rotation around the [100] axis.

Geometrically speaking, another mode of twinning may also be surmised. This mode has a composition plane passing through the cations arrayed in the central plane of a composite layer, and is characterized by a rotation by  $180^\circ$  about an axis along one of the directions mentioned above. However, from the physical nature of the mica structure it is more reasonable to suppose that any type of twinning possible with the structure is solely the result of some change in the ways of stacking of the composite layers. It will therefore be unnecessary to consider this last mode of twinning, and such operations as mentioned before, namely, rotations by  $180^\circ$  around axes passing through one of the large interlayer cations can be regarded as the only possible twin operations for the mica structure.

Now, it is convenient for the present purpose to replace these twin operations with rotations around an axis,  $c'$ , which is perpendicular to (001) and therefore parallel to  $c^*$  axis, and passing through an interlayer cation. The correspondence between the twin axes and the angles of rotation around the  $c'$  axis is given in Table 2 (angles are given clockwise throughout this paper).



### Types of polysynthetic twins

In terms of rotations of twin individuals around the  $c'$  axis, the possible polysynthetic twins of micas may be classified into the following three types:

#### 1. Spiral twins

When rotations occur in one sense, the corresponding parts in the successive twin individuals will be arranged around the  $c'$  axis in a shape of a spiral staircase. This type of twin may therefore be called a "spiral twin" and can be specified by the rotation angle,  $\omega$ , between the adjoining individuals. The possible values of  $\omega$  are  $60^\circ$ ,  $120^\circ$  and  $180^\circ$  as given in Table 2.

#### 2. Alternating twins

This is the case where rotations take place alternately in one sense and in the opposite. The alternating twin with  $\omega = 180^\circ$  is equivalent to the spiral twin with the same angle.

#### 3. Complex twins

This is the type of twins in which the above two types occur simultaneously and with some special regularity in repetition.

Table 2. *Twin axes and the corresponding angles of rotation around the  $c'$  axis*

| Twin axis                  | Composition plane | Rotation angle around $c'$     |
|----------------------------|-------------------|--------------------------------|
| [100]                      | (001)             | $180^\circ$                    |
| [310] (or [3 $\bar{1}$ 0]) | (001)             | $120^\circ$ (or $-120^\circ$ ) |
| [110] (or [1 $\bar{1}$ 0]) | (001)             | $60^\circ$ (or $-60^\circ$ )   |

### Diffraction patterns of twins and polymorphs

When x-ray reflections take place incoherently from individuals in a twin crystal, the resultant is a composite of diffraction patterns, one from each individual. To derive theoretically such a composite pattern for a crystal polysynthetically twinned with equally developed individuals is to find the distribution of lattice points over the reciprocal lattices superposed according to the twin law. A general treatment on the diffraction symmetry of twins has been given by **BUERGER**<sup>10</sup>.

#### Spiral twins

$$\omega = 60^\circ$$

The spiral twin with  $\omega = 60^\circ$  can be represented in reciprocal space by a composite of six lattices having the  $c^*$  axis in common, and each rotated by  $60^\circ$  from one adjacent to it. If we denote these six

lattices  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  and  $F$ , the  $11l$  and  $\bar{1}\bar{3}l$  lattice rows of  $A$ , for instance, coincide respectively with the  $02l$  and  $20l$  lattice rows of  $B$ , because of the pseudo-hexagonal symmetry of the mica lattice. Therefore, the index transformation of lattice rows from  $A$  to  $B$  is given by

$$h_B = \frac{1}{2}h_A - \frac{1}{2}k_A,$$

$$k_B = \frac{3}{2}h_A + \frac{1}{2}k_A,$$

and the matrix representation is

$$A \rightarrow B \quad \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}.$$

Similarly, the index transformations from  $A$  to the other lattices are given as follows:

$$A \rightarrow C \quad \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}.$$

$$A \rightarrow D \quad \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{vmatrix},$$

$$A \rightarrow E \quad \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix},$$

and

$$A \rightarrow F \quad \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}.$$

It will now be clear that the  $02l$  lattice row of  $A$  coincides with  $\bar{1}\bar{1}l$  of  $B$ ,  $\bar{1}\bar{1}l$  of  $C$ ,  $0\bar{2}l$  of  $D$ ,  $1\bar{1}l$  of  $E$  and  $11l$  of  $F$ .

Now, we can find that these composite lattice rows are divided into three classes according to the modes of distribution of reciprocal lattice points over them. The first class consists of rows having the relation  $k \equiv 0 \pmod{3}$  for their  $k$  indices. The  $02l$  row of  $A$ , for example, on which  $\bar{1}\bar{1}l$  of  $B$ ,  $\bar{1}\bar{1}l$  of  $C$ ,  $0\bar{2}l$  of  $D$ ,  $1\bar{1}l$  of  $E$  and  $11l$  of  $F$  are superposed as mentioned above, belongs to this class. If we consider the heights of the points in this composite row, we can find in Fig. 1 that the  $020$  point lies in the  $PP'$  plane, while the  $110$  and  $\bar{1}\bar{1}0$  points come  $P^*$  above, and the  $\bar{1}10$  and  $\bar{1}\bar{1}0$  points  $P^*$  below the plane. As will be understood by this example, on every composite lattice row

<sup>10</sup> M. J. BUEGER, The diffraction symmetry of twins. An. Acad. Brasil. Ci. **26** (1954) 111–121.

in this class, the distribution of lattice points is of the period of  $P^*$ , and thus assumes that of a three-layer mica as shown in Fig. 2(a).

The second is the class of rows having between their indices the relations  $h \equiv k \equiv 0 \pmod{3}$ . The  $20l$  row of *A*, for example, belongs to this class, and  $13l$  of *B*,  $\bar{1}3l$  of *C*,  $\bar{2}0l$  of *D*,  $\bar{1}\bar{3}l$  of *E* and  $1\bar{3}l$  of *F* are superposed on it by the twin operation. Now, the heights of the  $hk0$  points from  $PP'$  for this case are:  $2P^*$  for  $200$ ,  $-2P^*$  for  $\bar{2}00$ ,  $P^*$  for



Fig. 2. Reciprocal lattice rows of a twin composite, showing (a) *T* row, (b) twin row and (c) *S* row

$130$  and  $\bar{1}30$  and  $-P^*$  for  $\bar{1}30$  and  $\bar{1}\bar{3}0$ . Accordingly, the reciprocal lattice points on this row exhibits a peculiar distribution, every third point being missing as shown in Fig. 2(b).

Finally, the third class comprises rows having the relations  $h \equiv k \equiv 0 \pmod{3}$  such as a row composite of  $33l$ ,  $06l$ ,  $\bar{3}3l$ ,  $06l$ ,  $\bar{3}\bar{3}l$  and  $3\bar{3}l$ . Since  $h = 3n$  for each of these individual rows, the points on each of them are arranged with the period of  $3P^*$ , having one point in the plane  $PP'$ . Therefore, the composite lattice rows belonging to this class exhibit the spacing of the single-layer structure.

Thus, if we denote these three classes of rows, as shown in Fig. 2 (a), (b) and (c), '*T* row', 'twin row' and '*S* row' respectively, the composite reciprocal lattice of a spiral twin with  $\omega = 60^\circ$  is a combination of these rows. Its feature is given in Fig. 3 (b), which is the projection of the composite reciprocal lattice along the  $c^*$  axis, and in which *T*, twin

and  $S$  rows are represented respectively by solid circles, crosses and open circles. It will be clear from the figure that, if the composite reciprocal lattice is indexed according to the hexagonal setting of axis, the rows having the relations  $h \equiv k$ ,  $h \equiv k \equiv 0$  and  $h \equiv k \equiv 0$

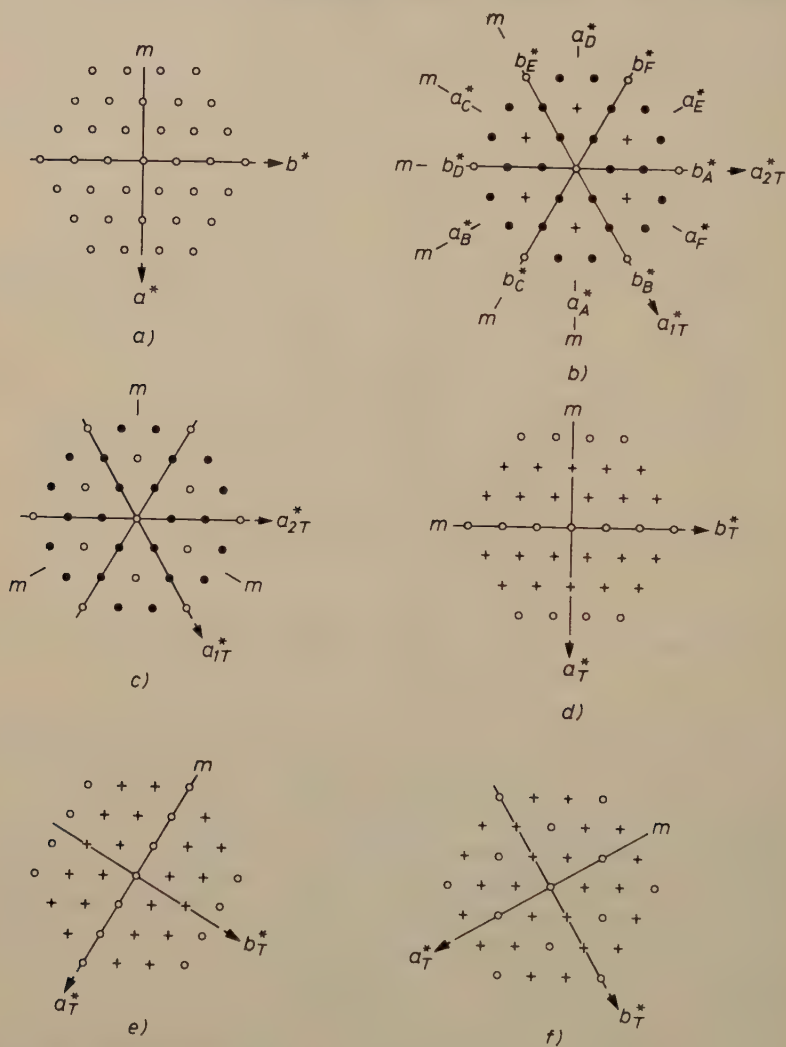


Fig. 3. The  $c^*$ -axis projection of the reciprocal lattices of the single-layer structure and various twin composites. Reflection planes are indicated by lines. (a) Single-layer structure. (b) Spiral twin,  $\omega = 60^\circ$ . (c) Spiral twin,  $\omega = 120^\circ$ . (d) Spiral twin,  $\omega = 180^\circ$ , (= Alternating twin,  $\omega = 180^\circ$ ). (e) Alternating twin,  $\omega = 60^\circ$ . (f) Alternating twin,  $\omega = 120^\circ$ .





(a)



(b)

Fig.4 a und b. Precession photographs of a spiral twin,  $\omega = 60^\circ$  (phlogopite from Mutsuré Island). (a)  $a_{2T}$  axis, zero level. (b)  $a_{2T}$  axis, first level

among their indices, all in terms of (mod 3), are  $T$ , twin and  $S$  rows respectively.

A twin of this type has been found in nature. Fig. 4 shows the diffraction patterns obtained with phlogopite from Mutsuré Island, Japan, and it will be seen that they correspond to the patterns as predicted for the spiral twin,  $\omega = 60^\circ$ . Laue photographs taken perpendicular to (001) of the specimen showed an intensity distribution



Fig. 4 c. Precession photograph of a spiral twin,  $\omega = 60^\circ$  (phlogopite from Mutsuré Island).  $[[2\bar{1}0]_T$  axis, zero level

deviating slightly from  $D_{0h}$ , Fig. 5 (d). It is concluded therefore that the twin individuals do not have exactly the same volume.

If the number of unit cells in each of the individuals decreases to such an extent that the twinning occurs on a scale of a unit cell and is repeated regularly, the resulting structure will no longer give a composite pattern of x-ray reflections, but will produce a pattern characteristic of a polysynthetic structure, because a large number of the

twin individuals fall into the range of coherency of the x-rays. In this way, it will be shown that replacement of every individual in a spiral twin with  $\omega = 60^\circ$  with a unit cell of the  $1M$  structure will result in the hexagonal  $6H$  polytype<sup>11</sup>. However, though its rows having between their hexagonal indices the relations  $h \equiv k \equiv 0 \pmod{3}$  are  $S$  rows, those with  $h \equiv k \not\equiv 0 \pmod{3}$  are no longer twin



Fig. 4 d. Precession photograph of a spiral twin,  $\omega = 60^\circ$  (phlogopite from Mutsuré Island).  $[2\bar{1}0]_T$  axis, first level

rows but  $T$  rows and those with  $h \equiv k \pmod{3}$  are of the six-layer spacing. Therefore, an inspection of the diffraction pattern makes it possible to distinguish the polytype from the polysynthetic twin.

$\omega = 120^\circ$

This twin, commonly known in micas, corresponds to the remainder after  $B$ ,  $D$  and  $F$  have been removed from the spiral twin with

<sup>11</sup> The nomenclature of mica polytypes by SMITH and YODER<sup>2</sup> is adopted throughout this paper.

$\omega = 60^\circ$ . The symmetry of this twin composite is  $D_{3d}$  and x-ray reflections from it can be indexed according to a hexagonal unit cell having its  $a$  and  $c$  lengths equal respectively to  $a$  and  $3c$  of the  $1M$  structure. In Fig. 3(c) which shows the reciprocal lattice of the twin composite, it will be noted that it consists of  $T$  and  $S$  rows, twin rows being missing.



Fig. 5a. Laue photograph with the x-ray beam normal to cleavage faces.  $3T$  structure (seybertite)

Replacement of every individual in this twin with a unit cell of the  $1M$  structure produce the  $3T$  polytype. The diffraction pattern of this polytype is not only identical with that of the twin composite as far as the mode of appearance of diffraction spots is concerned, but also very similar to the latter in regard to intensity distribution as will be seen in Table 3, a comparison of the intensity distribution along the  $2\bar{1}l$  row of a  $3T$  polytype and the corresponding one of the twin composite, both calculated on the atomic coordinates of xantho-



phyllite<sup>12</sup>. There still remains, however, the possibility of discriminating between these two through a careful examination of the intensity distribution over the  $0kl$  reflections. In fact, the confirmation of the  $3T$  polymorph of seybervilleite, whose chemical composition is almost identical with that of xanthophyllite, was made according to this line of examination. In Table 4, the observed intensities of the  $0kl$  reflections of seybervilleite are compared with the corresponding intensities



Fig. 5b. Laue photograph with the x-ray beam normal to cleavage faces.  
 $1M$  structure (xanthophyllite)

which the theoretical twin composite of xanthophyllite will produce. Namely, both structures give nearly the same intensity distribution of the  $01l$  reflections, while there appear a few marked differences in those of  $02l$ . In any case, if a diffraction pattern suggesting a three-layer structure is obtained, care should be taken to conclude whether

<sup>12</sup> Y. TAKÉUCHI and R. SADANAGA, The crystal structure of xanthophyllite. *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 945–946.

it has occurred really from a three layer-structure or as the result of twinning.

On the other hand, if the twin individuals are one of the heptaphyllites having the  $1M$  structure, the twinning may be easily detected, because the structure will be more or less distorted from the ideal hexagonal symmetry and, accordingly, the  $\beta$  angle differs from the value conforming to the dimensional characteristic mentioned before.

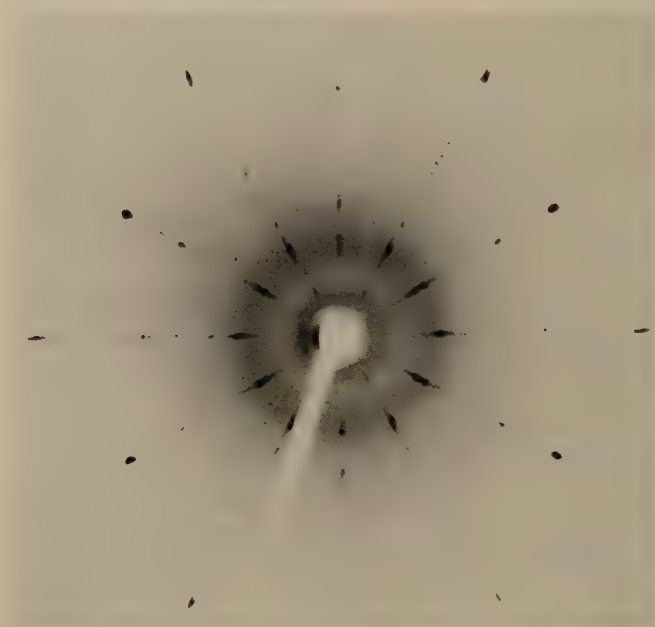


Fig. 5c. Laue photograph with the x-ray beam normal to cleavage faces. Spiral twin,  $\omega = 180^\circ$ , showing the diffraction symmetry  $D_{2h}$

$\omega = 180^\circ$

This type of twin, equivalent to the alternating twin with  $\omega = 180^\circ$ , is represented by two lattices  $A$  and  $D$ , and the diffraction pattern shows the symmetry  $D_{2h}$ . The composite reciprocal lattice as given in Fig. 3(d) is composed of twin and  $S$  rows. The zero-layer photograph around the axis  $5.3 \text{ \AA}$  long will give a pattern identical with that of the  $1M$  structure. To detect the twinning, therefore, the other photographs should be consulted.

We found that some of the specimens of phlogopite from Mutsuré Island give diffraction patterns of exactly the same aspect as mentioned above, Fig. 6 and Fig. 5(c). The twin of this type, however, seems to be rare and a mahadevite crystal from Racha Konda, India, briefly described by SMITH and YODER<sup>2</sup> is the only example as far as we have found in literatures.

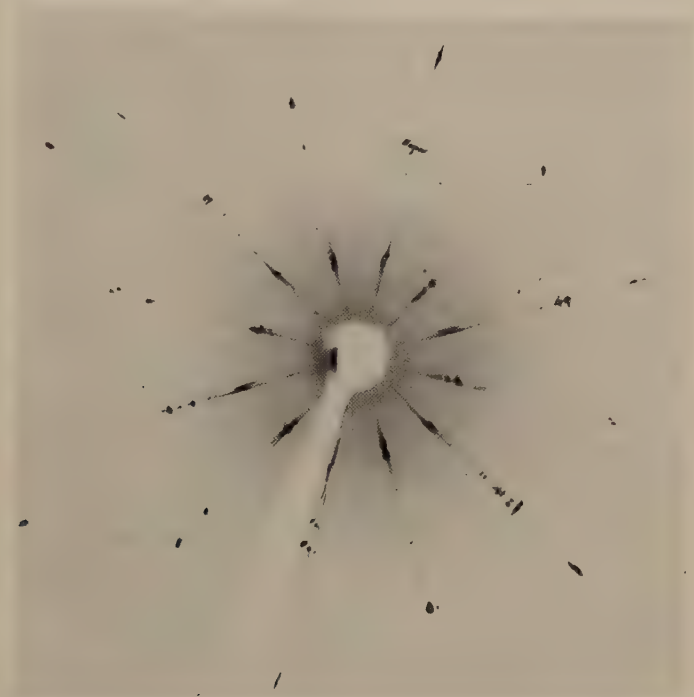


Fig. 5d. Laue photograph with the x-ray beam normal to cleavage faces. Spiral twin,  $\omega = 60^\circ$ , showing  $D_{2h}$

Replacement of every twin individual in this case with a unit cell of the  $1M$  structure will lead to the orthorhombic  $2O$  polytype whose  $c$  length is twice as long as that of the  $1M$  structure. Since the  $1M$  structure has the symmetry of  $2/m$ , the twinning of the cells around  $[100]$  with the composition plane  $(001)$  gives the polytype the symmetry of the space group  $Ccmm$ <sup>13</sup>. Except for an extra rule that

<sup>13</sup> Previously, SMITH and YODER<sup>2</sup> assigned  $Ccm2_1$  to the symmetry of the  $2O$  polytype. By private correspondence, however, SMITH has agreed that the symmetry of the polytype should be  $Ccmm$ .

reflections with  $l = 2n + 1$  are missing when  $h \equiv 0(\text{mod } 3)$ , the rules of missing spectra of the polytype are those for the space group, and therefore different from those of the twin composite.

### Alternating twins

$$\omega = 60^\circ$$

The symmetry produced by this type of twinning is  $C_{2h}$ . The composite reciprocal lattice comprises twin and  $S$  rows like the spiral twin with  $\omega = 180^\circ$ , but is different from the latter in that

Table 3. *Comparison of the intensity distribution along the  $(2\bar{1}l)_{3T}$  row of a  $3T$  polytype with the corresponding one of the twin composite*

| $(2\bar{1}l)_{3T}$ | Twin composite |                   |                         |               |     |     | $I(2\bar{1}l)_{3T}$ |            |
|--------------------|----------------|-------------------|-------------------------|---------------|-----|-----|---------------------|------------|
|                    | $(hkl)_{1M}$   |                   |                         | $I(hkl)_{1M}$ |     |     |                     | $\Sigma I$ |
|                    | $A$            | $C$               | $D$                     | $A$           | $C$ | $D$ |                     |            |
| = 14               | 204            | $\bar{1}35$       | $\bar{1}\bar{3}5$       | 826           | 940 | 940 | 2706                | 2478       |
| 13                 |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| 12                 |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| 11                 | 203            | $\bar{1}34$       | $\bar{1}\bar{3}4$       | 79            | 90  | 90  | 259                 | 237        |
| 10                 |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| 9                  |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| 8                  | 202            | $\bar{1}33$       | $\bar{1}\bar{3}3$       | 518           | 543 | 543 | 1604                | 1554       |
| 7                  |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| 6                  |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| 5                  | 201            | $\bar{1}32$       | $\bar{1}\bar{3}2$       | 160           | 112 | 112 | 404                 | 480        |
| 4                  |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| 3                  |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| 2                  | 200            | $\bar{1}31$       | $\bar{1}\bar{3}1$       | 890           | 660 | 660 | 2210                | 2770       |
| 1                  |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| 0                  |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| $\bar{1}$          | 20 $\bar{1}$   | $\bar{1}30$       | $\bar{1}\bar{3}0$       | 74            | 115 | 115 | 304                 | 222        |
| $\bar{2}$          |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| $\bar{3}$          |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| $\bar{4}$          | 20 $\bar{2}$   | $\bar{1}3\bar{1}$ | $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ | 134           | 90  | 90  | 314                 | 402        |
| $\bar{5}$          |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| $\bar{6}$          |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| $\bar{7}$          | 20 $\bar{3}$   | $\bar{1}3\bar{2}$ | $\bar{1}\bar{3}\bar{2}$ | 155           | 276 | 276 | 707                 | 465        |
| $\bar{8}$          |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| $\bar{9}$          |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| $\bar{1}0$         | 20 $\bar{4}$   | $\bar{1}3\bar{3}$ | $\bar{1}\bar{3}\bar{3}$ | 115           | 86  | 86  | 287                 | 345        |
| $\bar{1}1$         |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| $\bar{1}2$         |                |                   |                         |               |     |     |                     | 0          |
| $\bar{1}3$         | 20 $\bar{5}$   | $\bar{1}3\bar{4}$ | $\bar{1}\bar{3}\bar{4}$ | 180           | 92  | 92  | 364                 | 540        |



Table 4. Comparison of the observed intensities of the  $0kl$  reflections of seybertite with the corresponding ones of the theoretical twin composite of xanthophyllite

| Twin composite              |               | Seybertite |         | Twin composite              |               | Seybertite |         |
|-----------------------------|---------------|------------|---------|-----------------------------|---------------|------------|---------|
| $(hkl)_{1M}$                | $I(hkl)_{1M}$ | $I(01l)$   | $01l$   | $(hkl)_{1M}$                | $I(hkl)_{1M}$ | $I(02l)$   | $02l$   |
| 020 <i>A</i>                | 16            | 17         | $l = 0$ | 040 <i>A</i>                | 11            | 9          | $l = 0$ |
| 1 $\bar{1}$ 0 <i>D</i>      | 20            | 20         | 1       | $\bar{2}\bar{2}$ 0 <i>D</i> | 4             | 5          | 1       |
| $\bar{1}\bar{1}$ 1 <i>C</i> | 3             | 0          | 2       | $\bar{2}\bar{2}$ 0 <i>C</i> | 4             | 6          | 2       |
| 021 <i>A</i>                | 4             | 0          | 3       | 041 <i>A</i>                | 28            | 10         | 3       |
| 1 $\bar{1}$ 1 <i>D</i>      | 41            | 35         | 4       | $\bar{2}\bar{2}$ 1 <i>D</i> | 17            | 20         | 4       |
| $\bar{1}\bar{1}$ 1 <i>C</i> | 85            | 80         | 5       | $\bar{2}\bar{2}$ 1 <i>C</i> | 100           | 65         | 5       |
| 022 <i>A</i>                | 185           | 120        | 6       | 042 <i>A</i>                | 95            | 85         | 6       |
| 1 $\bar{1}$ 2 <i>D</i>      | 165           | 135        | 7       | $\bar{2}\bar{2}$ 2 <i>D</i> | 51            | 40         | 7       |
| $\bar{1}\bar{1}$ 3 <i>C</i> | 116           | 90         | 8       | $\bar{2}\bar{2}$ 2 <i>C</i> | 98            | 20         | 8       |
| 023 <i>A</i>                | 105           | 50         | 9       | 043 <i>A</i>                | 15            | 5          | 9       |
| 1 $\bar{1}$ 3 <i>D</i>      | 50            | 35         | 10      | $\bar{2}\bar{2}$ 3 <i>D</i> | 96            | 0          | 10      |
| $\bar{1}\bar{1}$ 4 <i>C</i> | 22            | 10         | 11      | $\bar{2}\bar{2}$ 3 <i>C</i> | 1             | 0          | 11      |
| 024 <i>A</i>                | 5             | 5          | 12      | 044 <i>A</i>                | 3             | 0          | 12      |

Fig. 6a. Precession photograph of a spiral twin,  $\omega = 180^\circ$  (phlogopite from Mutsuré Island).  $b_T$  axis, zero level

the  $a$  and  $b$  axes are interchanged, namely, the  $a$  and  $b$  lengths of the twin composite are 9.2 Å and 5.3 Å respectively. The  $\beta^*$  angle takes the value of  $82^\circ$ , the corresponding  $\beta$  angle being  $98^\circ$ .

In case this type of twinning occurs in a regular sequence of unit cells of the  $1M$  structure, the two-layer polytype  $2M_2$  will be derived. Although both the structures show the same diffraction symmetry,



Fig.6b. Precession photograph of a spiral twin,  $\omega = 180^\circ$  (phlogopite from Mutsuré Island).  $a_T$  axis, zero level

distinction between them will be made by noticing the existence of twin rows in the diffraction pattern of the twin composite Fig.3(e).

$$\omega = 120^\circ$$

The composite reciprocal lattice for this case can be derived by removing one of the component lattices from the spiral twin with  $\omega = 120^\circ$ . The resulting lattice composite is shown in Fig.3(f). It is composed of twin and  $S$  rows and the symmetry is  $C_{2h}$ . The unique axis of the lattice composite is directed  $60^\circ$  clockwise and anticlock-

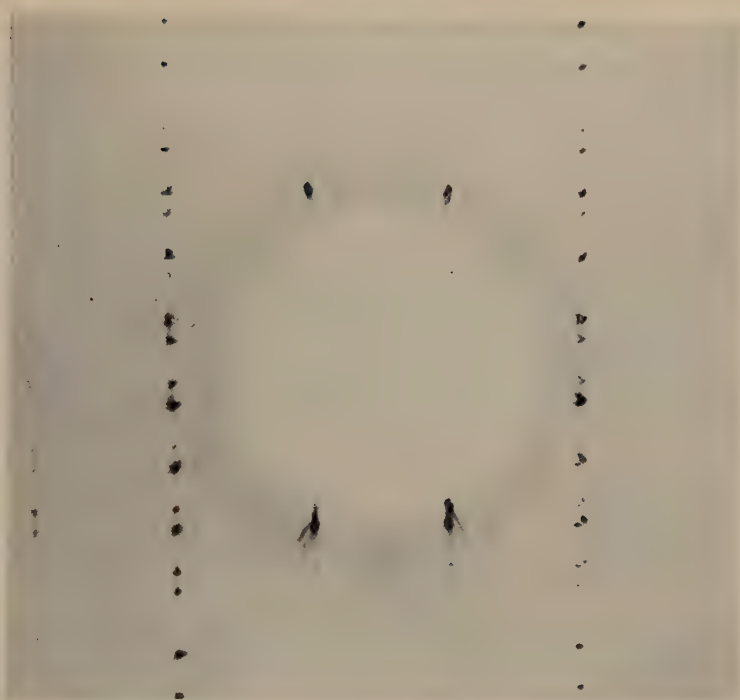


Fig.6c. Precession photograph of a spiral twin,  $\omega = 180^\circ$  (phlogopite from Mutsuré Island),  $a_T$  axis, first level

Table 5. Comparison of diffraction patterns of polysynthetic twins with those of the corresponding polytypes

| Type of twin | $\omega$    | Lattice row<br>(mod 3) | Type of lattice row |                        |
|--------------|-------------|------------------------|---------------------|------------------------|
|              |             |                        | twin composite      | polytype               |
| Spiral       | $60^\circ$  | $h \equiv k$           | $T$ .. .. .         | 6-layer spacing        |
|              |             | $h \equiv k \equiv 0$  | twin .. .. .        | $T$ (6H)               |
|              |             | $h \equiv k \equiv 0$  | $S$ .. .. .         | $S$                    |
|              | $120^\circ$ | $h \equiv k$           | $T$ .. .. .         | $T$                    |
|              |             | $h \equiv k \equiv 0$  | (3T)                |                        |
|              |             | $h \equiv k \equiv 0$  | $S$ .. .. .         | $S$                    |
| Alternating  | $60^\circ$  | $h \equiv 0$           | twin .. .. .        | 2-layer spacing        |
|              |             | $h \equiv 0$           | $S$ .. .. .         | $S$ (2O)               |
|              | $120^\circ$ | $k \equiv 0$           | twin .. .. .        | 2-layer spacing        |
|              |             | $k \equiv 0$           | $S$ .. .. .         | $S$ (2M <sub>2</sub> ) |
|              |             | $k \equiv 0$           | twin .. .. .        | 2-layer spacing        |
|              |             | $k \equiv 0$           | $S$ .. .. .         | $S$ (2M <sub>1</sub> ) |

wise from those of the lattices  $A$  and  $B$  respectively, and the  $\beta$  angle is  $95^\circ$  in comparison with  $100^\circ$  of the original  $1M$  structure.

A specimen of phlogopite from Mutsuré Island gives the diffraction pattern conforming to this type of twin. A precession photograph showing the  $hhl$  reflections of the specimen is given in Fig. 7.

The  $2M_1$  polytype, one of the commonest structure types of micas, is closely related with this type of twin. It can be derived by replacing



Fig. 7. Precession photograph of an alternating twin,  $\omega = 120^\circ$  (phlogopite from Mutsuré Island), showing  $hhl$  reflections

every individual of this twin with a unit cell of the  $1M$  structure. Though the  $h0l$  reciprocal plane of the polytype consists only of  $S$  rows and identical with that of the twin composite, the distinction from the latter can be made by noticing the lack of twin rows in the reciprocal lattice.

To summarize the above results obtained on the relations between twin composited and polytypes, it is now clear that, for simple cases



in which only one kind of twin operation is involved, five polytypes can be derived by the replacement of every individual of each of the above five polysynthetic twins with a unit cell of the  $1M$  structure.

### Complex twins

It is possible to derive theoretically a large number of types of complex twins in which some types of twins mentioned so far coexist. However, twins of these types seem to be rare in nature, and since no example has yet been discovered, it will not warrant the effort at this stage to enumerate the theoretical possibilities except, perhaps, to mention that triclinic modifications are to be found among these possible types of complex twins.

#### Twinning of the $2M_1$ structure

The discussion so far made is based upon the assumption that the twin individuals are of the single-layer mica structure. The same lines of argument may also be developed by taking other types of the mica polytypes as the basic structures. However, in

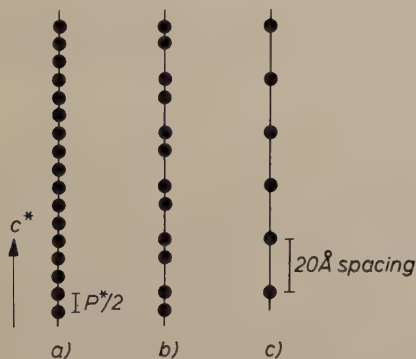


Fig. 8

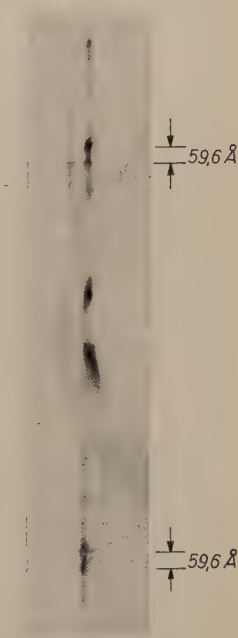


Fig. 9

Fig. 8. Reciprocal lattice rows of a twin composite of the  $2M_1$  structures. (a) Lattice row of six-layer spacing. (b) Twin row. (c) Lattice row of two-layer spacing

Fig. 9. Reciprocal-lattice row in the first-level precession photograph about  $9.0\text{\AA}$  axis of lepidolite from Nagatáré, Japan. A spacing corresponding to  $59.6\text{\AA}$  is indicated

order to restrict the scope of our discussion into the problems of practical importance, we shall refer here only to the cases of twinning of the  $2M_1$  structure.

Natural muscovite crystals have almost invariably the ordered  $2M_1$  structure. Since it is believed that the distorted structure of sheets in the species is responsible to the unique sequence of the sheets, polysynthetic twinning is expected to be improbable among them. Should it occur, however, it might easily be detected because the  $\beta$  angle of the  $2M_1$  muscovite shows a considerable deviation from the value of the ideal structure which has no distortion of sheets, thus giving the reciprocal-lattice rows zigzag appearance.

On the other hand, the unit cell of the ideal  $2M_1$  structure of an octophyllite has, in reciprocal space, the following geometrical characteristic,

$$a^* \cos \beta^* = c^*/3,$$

the same relation as in the case of the  $1M$  structure except that  $c^*$  is half that of the latter. Therefore, it can easily be shown that the diffraction pattern of a polysynthetic twin of the  $2M_1$  structure will assume in appearance that of a six-layer structure (Fig. 8).

Polysynthetic twinning of the  $2M_1$  structure seems to occur in lepidolite from Nagatari, Japan<sup>14</sup>. Precession photographs of the specimen show a spacing corresponding to 59.6 Å (Fig. 9), which might be due to the presence of twin rows as given in Fig. 8(b). Owing to the fact, however, that most of the reflections are considerably drawn out, the type of the twinning cannot be ascertained.

### Relation between the symmetry of the sheet and the type of twinning

In the foregoing section, we have stated that if twinning about one of the axes,  $[100]$ ,  $[310]$ ,  $[3\bar{1}0]$ ,  $[110]$  and  $[1\bar{1}0]$ , takes place in a mica structure, the coordination polyhedra around the large interlayer cations will remain unaltered. This statement is justifiable provided that the mica sheet is of strictly hexagonal symmetry. It should be noted, however, that in actual cases the sheet is more or less deformed and takes a ditrigonal shape, precisely or approximately, both in heptaphyllites and in octophyllites, and consequently the coordination polyhedra around the large cations are not hexagonal prisms but

<sup>14</sup> Y. UKAI, S. NISHIMURA and Y. HASHIMOTO, Chemical studies of lithium micas from the pegmatite of Minagi, Okayama Prefecture. *Min. J.* **2** (1956) 27–38.

trigonal antiprisms, namely octahedra either regular or slightly distorted. This implies that the twinning by rotations about  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$  and  $[100]$ , which are equivalent respectively to the rotations by  $60^\circ$ ,  $-60^\circ$  and  $180^\circ$  around the  $c'$  axis, will cause a change of the coordination polyhedra from octahedral to trigonal prismatic, while as the result of twinning by rotations about  $[310]$  and  $[3\bar{1}0]$ , which are equivalent respectively to the rotations by  $120^\circ$  and  $-120^\circ$  around the  $c'$  axis, the coordination polyhedra remain to be octahedral.

From the ionic nature of the mica structure, it may be reasonable to suppose that in the structure octahedral coordinations are more stable than prismatic ones. It is therefore expected that the twins derived by rotations by  $60^\circ$  and  $180^\circ$  will occur less frequently than those of  $120^\circ$ . If the twins of the former types appear as frequently as those of the latter, as in the case of phlogopite from Mutsuré Island the symmetry of the sheet in the mica is expected to be nearly hexagonal.

## Image sets

By **M. J. BUEGER**

Crystallographic Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge  
Massachusetts

With 27 figures

(Received October 6, 1961)

### Auszug

Die Kristallographen sind mit Vektorkomplexen (vector sets) und ihren Eigenschaften vertraut wegen deren Beziehung zur Patterson-Synthese. Es gibt jedoch eine Verallgemeinerung der Vektorkomplexe, hier *Bildkomplexe* genannt, die eine entsprechende Beziehung haben zu den Ergebnissen der Ausführung einer Faltung zweier verschiedener Funktionen. Wenn zwei Punktlagen gegeben sind, so können Vektoren von jedem Punkt der ersten Lage zu jedem Punkt der zweiten gezogen werden. Werden diese Vektoren an einen gemeinsamen Ursprung verschoben, so entsteht ein Büschel von Bildvektoren. Die Gesamtheit der (genau gewichteten) Punkte an den Enden der Vektoren bildet den Bildkomplex. Die in dieser Veröffentlichung behandelten Bildkomplexe haben kristallographische Bedeutung.

### Abstract

Crystallographers are familiar with vector sets and their properties because of their relation to the Patterson synthesis. There exists a generalization of vector sets, here called image sets, which bears a resemblance to the results of performing a convolution of two different functions. If two sets of points are given, vectors can be drawn from each point in the first set to each point in the second set. When these vectors are shifted to a common origin a sheaf of image vectors results. The set of points (properly weighted) at the ends of these vectors constitutes the image set. Such sets, which are treated in this paper, are of crystallographic interest.

### Introduction

The Patterson function has proven to be most useful in crystallography. Although it is a general function which is usually associated with a continuously variable electron-density function, many of its properties can be easily studied when it is considered in connection



with a set of discrete points<sup>1-4</sup>. When this is done, the set of discrete points is called the *fundamental set*, and its Patterson function is called the *vector set* of that fundamental set. There is a strong analogy between this pair and an integer and its square, and the solution of a vector set for its fundamental set is analogous to extracting the square root of a perfect square.

Since there exist crystallographic sets of points which resemble squared integers, and since a squared integer is a special case of a product of two numbers, it is natural to inquire whether there do not exist crystallographic sets of points which resemble products of (in general) two different integers. Such sets are described in this paper.

It is proposed that these sets be called *image sets*, for reasons which will become apparent. There are several reasons why image sets are interesting. In the first place, vector sets have some curious properties such as, for example, centrosymmetry, multiple peaks at the origin, and a limited number of symmetry types. All these properties arise very naturally by starting with an image set and causing it to be specialized into a vector set. Thus the study of image sets casts light on the properties of vector sets. Furthermore, the relation between the image set and the general convolution function somewhat resembles that which the vector set bears to the Patterson function. Thus a study of image sets reveals the geometrical features of convolutions.

This paper is based upon seminars given by the writer to his graduate students at the Massachusetts Institute of Technology, in October, 1959.

### Images

The general nature of images has been described in works on vector sets<sup>1,2,4</sup> which should be consulted. Briefly, suppose that a point  $a$  is located by a vector  $\mathbf{a}$ , and a point  $p$  by a vector  $\mathbf{p}$ , then the vector  $\mathbf{p} - \mathbf{a} = \overset{\rightarrow}{ap}$  defines the location of point  $p$  as seen from point  $a$ . If the vector  $\overset{\rightarrow}{ap}$  is placed at the origin of a new space, then the point at the end of this vector is  $ap$  and is called "the image of  $p$  at  $a$ ".

<sup>1</sup> M. J. BUERGER. Vector sets. *Acta Crystallogr.* **3** (1950) 87-97, 243.

<sup>2</sup> M. J. BUERGER. Tables of the characteristics of the vector representation of the 230 space groups. *Acta Crystallogr.* **3** (1950) 465-471.

<sup>3</sup> M. J. BUERGER. A new approach to crystal-structure analysis. *Acta Crystallogr.* **4** (1951) 531-544.

<sup>4</sup> M. J. BUERGER. Vector space and its application in crystal-structure analysis. (John Wiley and Sons, New York, 1959).

In earlier works this new space was called *vector space*, and had been limited to constructing the images of the points of a set as seen from themselves. More generally, there exist the images of the point of one set as seen from the points of a different set. To emphasize this more general situation, the new space will be called *image space*, and vector space is seen to be a special case of this more general category.

### Image algebra

It is convenient to study the properties of image space with the aid of an algebra which is here called *image algebra*. The general nature of this has already been described<sup>1,3,4</sup> and it is discussed in more detail elsewhere<sup>5</sup>. Some of the features and preliminary results of this algebra are as follows.

The elements of image algebra are the points  $a, b, c \dots$  of set  $S_1$ , and the points  $p, q, r \dots$  of set  $S_2$ , both in *fundamental space*. The sign  $+$  indicates the addition of a term to a collection, so that a set  $S_1$  is composed of  $a + b + c + \dots$ . This kind of addition is commutative and associative. A new sign  $\langle - \rangle$  indicates removal of a term from such a collection.

The image of one point in another, such as  $ap$ , is regarded as a product. Products are distributive, but not commutative. Commuted products such as  $pq$  and  $qp$  are inverses. The inverse of  $ap$  is indicated by a minus sign over a term, thus,  $\overline{ap}$ , or by a new sign  $\ominus$  in front of a collection of terms. For example,

$$pq + pr + ps = \overline{qp} + \overline{rp} + \overline{sp}, \quad (1)$$

so that

$$p(q + r + s) = \ominus (q + r + s)p. \quad (2)$$

It follows that an image with a common factor on the right is the inverse of the corresponding image with the common factor on the left.

A triple product also represents an image. For example,  $c(ba)$  is the image of  $ba$  as seen from  $c$ . In more detail,  $c(ba)$  is the image in  $c$  of the image in  $b$  of (the object point)  $a$ . The following theorems pertain to triple products.

*Theorem 1. The parenthesis of a triple product may be moved one space in either direction provided that the sign of the captured or released term (other than that of the object symbol is) changed.*

<sup>5</sup> M. J. BUEGER. An algebraic representation of the images of sets of points. Atti della Accademia della Scienze di Torino (in press).

*Theorem 2. In a triple product, the terms other than that of the object are permutable. The signs over the term locations are not permutable.*

In a similar manner a quadruple product represents the image of the image of the image of the object. The following theorem applies to such products:

*Theorem 3. In a quadruple product, all terms, other than the object term, are permutable. The signs over the term locations are not permutable.*

This is seen to be a generalization of Theorem 2.

By making use of Theorems 1 and 2, the following forms of the quadruple product can be transformed into one another:

$$\begin{array}{ccccc} ([\bar{d}\bar{c}]b)a & \longleftrightarrow & (\bar{d}c)(ba) & \longleftrightarrow & d(c[ba]) \\ \updownarrow & & & & \updownarrow \\ (\bar{d}[\bar{c}b])a & \longleftrightarrow & & \longleftrightarrow & d([\bar{c}b]a) \end{array}$$

Corresponding rules hold for products with greater numbers of terms.

A point in fundamental space can be assigned a weight by prefixing a coefficient in pointed brackets. Thus if point  $a$  has weight  $n$  it can be represented by  $\langle n \rangle a$ . This notation is also useful if the point has negative weight, in which case the coefficient is  $\langle - \rangle$  for a unit point, or if the point is regarded as having a phase  $\varphi$ , in which case the coefficient is  $\langle e^{-i\varphi} \rangle$  for a unit point. It has been shown elsewhere<sup>1,3,4</sup> that for real positive points (that is for points having positive weight) the weight can be regarded as contained in the symbol of the point, thus making the notation more compact.

### Product sets

#### Some basic properties of images

In the discussions of vector sets<sup>1,3,4</sup>, the properties of images were discussed. Some important properties can be stated as follows.

*Theorem 4. Images of the same line are equal parallel lines in image space.*

*Theorem 5. Images of a set are equal, parallel and congruent.*

Let  $p + q + r + \dots$  be defined as  $S_2$ . Then the images of these points from  $a$  are

$$ap + aq + ar + \dots = a(p + q + r + \dots). \quad (3)$$

From the definition it follows that

$$a(p + q + r + \dots) = a S_2. \quad (4)$$

Theorem 5 states that all such products of a point and a set which have the same postfactor are equal, parallel and congruent images. But it follows from (1) and (2) that

$$a S_2 \neq S_2 a, \quad (5)$$

rather

$$a S_2 = \ominus S_2 a = \bar{S}_2 \bar{a}. \quad (6)$$

That is, such products are inverse images.

### Products of two sets

Consider the two sets

$$S_1 = a + b + c + \dots \quad (7)$$

$$S_2 = p + q + r + \dots \quad (8)$$

The product  $S_1 S_2$  is defined as

$$\begin{aligned} S_1 S_2 &= (a + b + c + \dots)(p + q + r + \dots) \\ &= \begin{matrix} ap & aq & ar & \dots \\ bp & bq & br & \dots \\ cp & cq & cr & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{matrix} \end{aligned} \quad (9)$$

There are many ways of finding images in this matrix, of which two are especially important, namely *row images* and *column images*.

*Row images.* The terms of any row in the image-set matrix have a common prefactor. For example, the first row of (9)

$$ap + aq + ar + \dots = a(p + q + r + \dots). \quad (10)$$



The term on the right of (10) represents  $S_2$  as seen from  $a$ . The entire matrix can be resolved into images of  $S_2$

$$\begin{array}{cccccc} ap & aq & ar & . & . & a(p + q + r + . .) \\ bp & bq & br & . & . & b(p + q + r + . .) \\ cp & cq & cr & . & . & c(p + q + r + . .) \\ . & . & . & . & . & . \end{array} \quad (11)$$

$$\begin{array}{c} a S_2 \\ b S_2 \\ c S_2 \end{array} \quad (12)$$

This indicates that a product set can be resolved into images of its postfactor. The vectors to these images are shown in Fig. 1A.

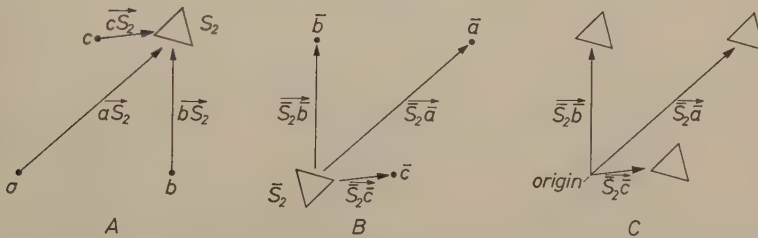


Fig. 1

In order to find the relative positions of the images of  $S_2$ , the vectors locating the images in (12) must be made to radiate from a common point. Now  $S_2$  is a set of several points, yet some point in its neighborhood may be regarded as a representative point in  $S_2$ , and, from this point of view,  $S_2$  can be thought of as a single point from which images can be seen. To cause the vectors to radiate from  $S_2$ , the inverse of (12) may be formed:

$$(a + b + c + . .) S_2 = \bar{S}_2 (\bar{a} + \bar{b} + \bar{c} + . .). \quad (13)$$

The vectors from  $\bar{S}_2$  to  $(\bar{a} + \bar{b} + \bar{c} + . .)$  determine a set of points which is the inverse of  $(a + b + c + . .)$ , that is, the inverse of set  $S_1$ . This is illustrated in Fig. 1B. Thus the images of  $S_2$  in (12) have the relative displacements of the points of the inverse of  $S_1$  (Fig. 1C).

*Theorem 6. The product set  $T = S_1 S_2$  can be resolved into images of its postfactor set whose relative positions are the same as the inverse of the points of the prefactor set.*

*Column images.* The terms of any column of the image matrix have a common postfactor. For example, the first column of (9) is

$$\begin{array}{c} ap \\ bp \\ cp \\ . \end{array} = (a + b + c + . . ) p \quad (14)$$

The term on the right of (14) represents the images of  $p$  as seen from the points of the set  $S_1$ . The entire matrix can be decomposed into such images:

$$\begin{array}{cccccc} ap & aq & ar & . & . & (a + b + c + . . ) p \\ bp & bq & br & . & . & (a + b + c + . . ) q \\ cp & cq & cr & . & . & (a + b + c + . . ) r \\ . & . & . & . & . & . \end{array} = \quad (15)$$

$$\begin{array}{c} S_1 p \\ S_1 q \\ S_1 r \\ . \end{array} \quad (16)$$

To appreciate this, it may be converted into images of  $S_1$  as seen from  $p, q, r, \dots$ ,

$$\begin{aligned} S_1 p + S_1 q + S_1 r + . . &= S_1(p + q + r + . . ) \quad (17) \\ &= (\bar{p} + \bar{q} + \bar{r} . . ) \bar{S}_1. \quad (18) \end{aligned}$$

All the images in (17) are therefore inverse images of  $S_1$  as shown in Fig. 2B. These images are located by vectors from the several points  $\bar{p}, \bar{q}, \bar{r}, \dots$  as shown in Fig. 2B and indicated in (18). To find the relative locations of the images, these vectors should radiate from a single point, as they do in (17) and Fig. 2A. The images are therefore those of  $\bar{S}_1$  displaced as  $p, q, r, \dots$  as in Fig. 2A. The resulting product set can be pictured as shown in Fig. 2C.

*Theorem 7.* The product set  $T = S_1 S_2$  can be resolved into images of the inverse of its prefactor set whose relative locations are the same as those of the points of the postfactor set.

Theorems 6 and 7 are the central theorems of image-space theory.

## Factor sets

*The trivial set I.* The sets, such as (7) and (8), which play the part of factors in a product set such as (9), are *factor sets*. Any set may be regarded as a product set whose prefactor is a trivial set  $I$  and whose postfactor is the set itself:

$$(a + b + c + \dots) = I(a + b + c + \dots). \quad (19)$$

The set  $I$  thus represents a unit image point at the origin. Since a point at the origin is its own inverse, this set is self inverse,

$$I = \bar{I}. \quad (20)$$

It evidently has the properties

$$\begin{aligned} I I &= I = \bar{I} \\ \bar{I} \bar{I} &= I = \bar{I}. \end{aligned} \quad (21)$$

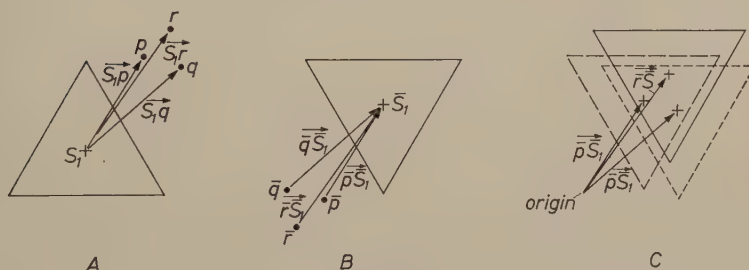


Fig. 2

*Prime sets.* Any set, such as (19) which has no other factors except  $I$  as prefactor and the set itself as postfactor, is called a *prime set*. But note that when  $I$  is a postfactor it functions as an inverter, since

$$\begin{aligned} (a + b + c + \dots) I &= \bar{I} (\bar{a} + \bar{b} + \bar{c} + \dots) \\ &= I (\bar{a} + \bar{b} + \bar{c} + \dots). \end{aligned} \quad (22)$$

## Cancellation

The process by which one factor of a product set is eliminated may be called cancellation. Thus

$$S_1 S_2 \rightarrow S_2 \quad (23)$$

implies a cancellation of the prefactor  $S_1$ . This can be achieved by replacing it by  $I$ :

$$S_1 \rightarrow I. \quad (24)$$

Let cancellation of  $S_1$  be achieved by premultiplying it by  $S_1^{-1}$ , so that

$$S_1^{-1} S_1 \rightarrow I. \quad (25)$$

Now, considering a simple product,

$$S_1 S_2 = S_3, \quad (26)$$

let both sides be premultiplied by  $S_1^{-1}$ , giving

$$S_1^{-1} S_1 S_2 = S_1^{-1} S_3. \quad (27)$$

Then, by virtue of (25), this is equivalent to

$$I S_2 = S^{-1} S_3 \quad (28)$$

or

$$S_2 = S_1^{-1} S_3. \quad (29)$$

The operation of cancellation implies causing the several points of the cancelled set to coalesce into one unit point. The geometrical meaning of this cancellation in (27) to (29) can be illustrated in Fig. 3. The product set in (26) is illustrated by the 9 points in Fig. 3C. Now if  $S_1$  is cancelled, this is equivalent to replacing  $S_1$  in Fig. 3A by a single unit point. The resulting image of  $S_2$  from this point is simply  $S_2$ . In Fig. 3C, this cancellation of  $S_1$  is equivalent to bringing together the three small clusters resulting in just one small cluster, namely  $S_2$ .

Postcancellation gives a different result than precancellation, just discussed. Again consider the simple product (26). Let both sides of (26) be postmultiplied by  $S_2^{-1}$ . This gives

$$S_1 S_2 S_2^{-1} = S_3 S_2^{-1}. \quad (30)$$

Then, if

$$S_2 S_2^{-1} = I, \quad (31)$$

(30) is equivalent to

$$S_1 I = S_3 S_2^{-1}. \quad (32)$$

But, according to (22),

$$S_1 I = \bar{S}_1, \quad (33)$$

so that cancellation of  $S_2$  in (30) results in  $\bar{S}_1$ . The geometrical meaning of this is illustrated in Fig. 3. If the three close points of the cluster  $S_2$  are brought together to one unit point in Fig. 3A, then each image of  $S_2$  becomes a single point, and the resulting image in the inverse of  $S_1$  of Fig. 3A, namely the  $\bar{S}_1$  of Fig. 3B.

Cancellation has a geometrical counterpart in the geometrical process of finding the factors of a product set. This matter is discussed below.



### Alternative factors for a product set

Any product set can be formed in several different ways. For example, if the product set contains two non-trivial factors, then

$$S_1 S_2 = \bar{S}_2 \bar{S}_1. \quad (34)$$

Thus, if  $S_1$  and  $S_2$  are defined as in (7) and (8), the two sets can be  $(a + b + c + \dots)$  and  $(p + q + r + \dots)$  or their inverses. In this case the same product set is formed by interchanging prefactor and post-factor and, at the same time, inverting both sets. Thus, Figs. 3A and

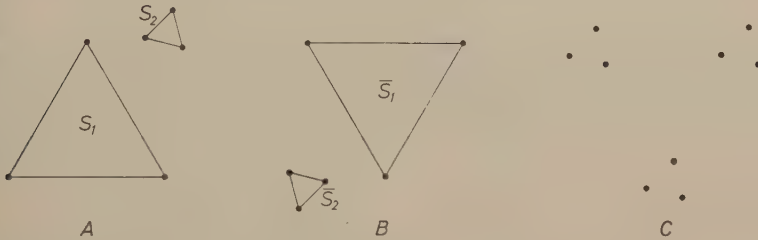


Fig. 3

3B have the same product set, Fig. 3C. For product sets containing more than two factor sets, there are several possible factor sequences, but all are related by inversions and sequence rearrangements as permitted by image algebra.

### Factoring a product set

The factors of a factor set can be found by finding the images of one set. Then the arrangement of images and factors follows Theorems 6 and 7. As a preliminary, lines are sought in the product set which are equal and parallel. (If all points in the product set are discrete, the number of such lines is a submultiple of the number of points in the set.) Then, according to Theorem 5 and the foregoing discussion, one point of this line is used to find the image of a joining line, etc. This process results in finding all the images of the factors of the set. If there are two factors, the result is similar to those shown in Fig. 4A or 4B. But it is not known whether the set found is a prefactor or postfactor. Accordingly, by using Theorem 6 (or Theorem 7) the pair of sets shown in Fig. 3A or 3B results.

# Homomorphism of product sets and numerical products

Product sets bear a close homomorphism to numerical products. Arithmetic numbers can be regarded as sums of other numbers, so that both a set and a number can be represented by

$$S = a + b + c + . . . \quad (35)$$

The product of two numbers can be represented in the same way as the product of two sets:

$$S_1 S_2 = (a + b + c + . . . ) (p + q + r + . . . ). \quad (36)$$

A set  $S_1$  can be regarded as similar to a positive number. If so, the inverse set  $S_1$  corresponds to the corresponding negative number.

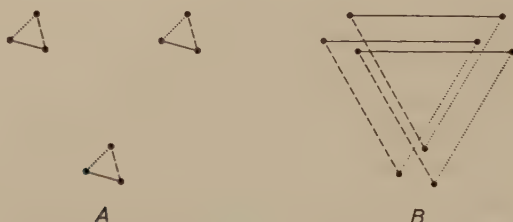


Fig. 4

The reverse situation is also acceptable. Suppose that a product set is designated by  $S_1 S_2$ , as in (36). Since it is arbitrary whether a set or its inverse be designated by  $S_1$ , then the product  $S_1 S_2$  corresponds to two numbers each having a specific sign, either  $+$  or  $-$ . Thus the ambiguity of a set with two factors

$$T = S_1 S_2 = \bar{S}_2 \bar{S}_1 \quad (37)$$

corresponds to  $n_1 n_2 = (-n_1) (-n_2)$ , where the  $n$ 's are arithmetic numbers.

From this point of view a set of points can be thought of as the generalization of an arithmetic number. The arithmetic number has merely weight. The corresponding set of points has this weight distributed in a characteristic way in space. To each arithmetic number there corresponds a triply infinite collection of sets of points.

## Self images of a set

### Basic properties

If a product contains two factors, each of which represents the same set, the product set represents the image of a set in itself, or the *self image* of the set:

$$T = S_1 S_2. \quad (38)$$

These sets are identical with what have been called *vector sets*, and their general properties have been discussed elsewhere<sup>1-4</sup>. The following theorems apply specifically to self-image sets.

*Theorem 8. A self-image set can be resolved into  $n$  images of the fundamental set whose relative locations are the same as those of the points of the inverse set. Alternatively, it may be resolved into  $n$  inverse images of the fundamental set whose relative locations are the same as those of the points of the fundamental set.*

*Theorem 9. In a self-image set, the set of locations of the complete set of  $n$ -gons is the inverse  $n$ -gon.*

*Theorem 10. In a self-image set, the set of locations of a complete set of  $p$ -gons ( $p < n$ ) is the complete inverse  $n$ -gon.*

### Homomorphism of self-image sets and arithmetic squares

It follows from the discussion at the end of the last section that self-image sets bear a strong formal resemblance to arithmetic squares. In fact, a self-image set may be thought of as a generalization of a squared number.

In particular, a perfect square can be regarded as the square of a positive number or of the same number with a negative sign. This corresponds with the fact that a self-image set can be regarded as the product of a set with itself, or of its inverse with its inverse:

$$S_2 = S_1 S_1, \quad (39)$$

$$S_2 = \bar{S}_1 \bar{S}_1. \quad (40)$$

*Theorem 11. The self-image of a set of points and self-image of the inverse of a set of points are the same.*

## Subsets

It is sometimes convenient to separate the points of a set into subsets. For example, the fundamental set  $F$  can be described as the sum of subsets:

$$\text{Let } F = a + b + c + d + e + f, \quad (41)$$

$$\text{and let } S_1 = a \quad (42)$$

$$S_2 = b + c \quad (43)$$

$$S_3 = d + e + f. \quad (44)$$

$$\text{Then } F = S_1 + S_2 + S_3. \quad (45)$$

Self-image sets of fundamental sets with subsets  
The self-image set of fundamental set (41) is

$$FF = \begin{array}{c|ccc|ccc} aa & ab & ac & ad & ae & af \\ \hline ba & bb & bc & bd & be & bf \\ ca & cb & cc & cd & ce & cf \\ \hline da & db & dc & dd & de & df \\ ea & eb & ec & ed & ee & ef \\ fa & fb & fc & fd & fe & ff \end{array} \quad (46)$$

If the terms in the partitions are examined they are found to be expressible as products of the subsets, (42), (43) and (44), as follows:

$$FF = \begin{array}{c|cc|cc} aa & a(b+c) & a(d+e+f) \\ \hline (b+c)a & (b+c)(b+c) & (b+c)(d+e+f) \\ \hline (d+e+f)a & (d+e+f)(b+c) & (d+e+f)(d+e+f) \end{array} \quad (47)$$

$$= \begin{array}{c|cc|cc} S_1S_1 & S_1S_2 & S_1S_3 \\ \hline S_2S_1 & S_2S_2 & S_2S_3 \\ \hline S_3S_1 & S_3S_2 & S_3S_3 \end{array} \quad (48)$$

This partitioning proves to be important when symmetrical sets and their self-images are studied.



### Self-image sets of product sets

Consider a fundamental set which is the product of two factor sets:

$$F = S_1 S_2. \quad (49)$$

Then the self-image set of the fundamental set is

$$FF = (S_1 S_2) (S_1 S_2). \quad (50)$$

The right-hand side of (50) is a quadruple product. According to Theorem 3 the two inner terms can be permuted, giving

$$FF = (S_1 S_1) (S_2 S_2). \quad (51)$$

This simple but important result can be stated as follow :

*Theorem 12. The self-image set of the product of several factor sets is the product of the self-image sets of the factor sets.*

### Homometric sets

There is an interesting consequence to Theorem 12. According to Theorem 11 the self-image of a set of points and the self-image of its inverse set are the same. Therefore

$$\begin{aligned} S_1 S_1 &= \bar{S}_1 \bar{S}_1 \\ \text{and} \quad S_2 S_2 &= \bar{S}_2 \bar{S}_2, \end{aligned} \quad (52)$$

Now, if  $S_1$  and  $S_2$  are unsymmetrical, then

$$\begin{aligned} S_1 &\neq \bar{S}_1 \\ \text{and} \quad S_2 &\neq \bar{S}_2, \end{aligned} \quad (53)$$

so the various products which can be formed by taking one term from each line of (53), namely

$$S_1 S_2 = F_{12} \quad (\text{Fig } 5A, C) \quad (54)$$

$$\bar{S}_1 \bar{S}_2 = F_{1\bar{2}} = \bar{F}_{12} \quad (\text{Fig. } 5B, C) \quad (55)$$

$$S_1 \bar{S}_2 = F_{1\bar{2}} \quad (\text{Fig. } 6A, C) \quad (56)$$

$$\bar{S}_1 S_2 = F_{12} = \bar{F}_{1\bar{2}} \quad (\text{Fig. } 6B, C) \quad (57)$$

are all different. However (55) is the enantiomorph of (54), and (57) of (56). The self-image sets of the  $F_{12}$  and  $\bar{F}_{12}$  are the same and the self-image sets of  $F_{1\bar{2}}$  and  $\bar{F}_{1\bar{2}}$  are the same, since these are enantiomorphic pairs. This is expectable according to Theorem 11. But what is new is that, although  $F_{12}$  and  $F_{1\bar{2}}$  are entirely different sets, neither congruent or enantiomorphic, they have the same self-image set, Fig. 7. Such sets are called *homometric*.

*Definition.* Two or more fundamental sets which are neither congruent nor enantiomorphic, yet have the same self-image set, are homometric.

The homometric pair just discussed are derived from a fundamental set having two factor sets. More generally, a fundamental set may be composed of  $n$  factor sets :

$$F_{123\dots n} = S_1 S_2 S_3 \dots S_n \quad (58)$$

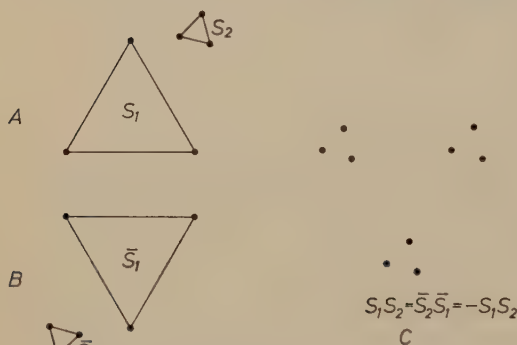


Fig. 5

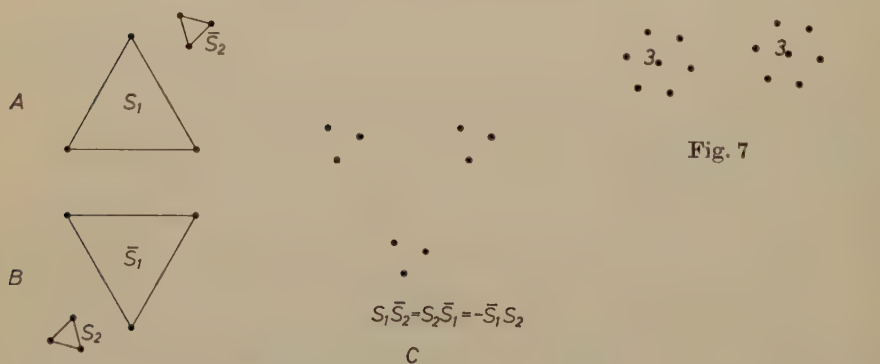


Fig. 7

Fig. 6

The total number of sign combinations which can be placed on the  $S$ 's is  $2^n$ . Of these half are the inverses of the others, and the remaining half are homometric. For example, Fig. 8, when  $n = 3$ ,  $2^3 = 8$ , of which 4 are enantiomorphic and 4 are homometric:

$$F_{1(23)} = S_1(S_2S_3) \quad (\text{Fig. 9A}) \quad (59)$$

$$F_{\bar{1}(23)} = \bar{S}_1(S_2S_3) \quad (\text{Fig. 9B}) \quad (60)$$

$$F_{1(\bar{2}3)} = S_1(\bar{S}_2S_3) \quad (\text{Fig. 9C}) \quad (61)$$

$$F_{1(2\bar{3})} = S_1(S_2\bar{S}_3) \quad (\text{Fig. 9D}) \quad (62)$$

$$F_{\bar{1}(23)} = \bar{S}_1(\bar{S}_2S_3) = \bar{F}_{1(23)} \quad (63)$$

$$F_{\bar{1}(2\bar{3})} = \bar{S}_1(S_2\bar{S}_3) = \bar{F}_{1(23)} \quad (64)$$

$$F_{1(\bar{2}3)} = S_1(\bar{S}_2\bar{S}_3) = \bar{F}_{1(23)} \quad (65)$$

$$F_{1(2\bar{3})} = \bar{S}_1(\bar{S}_2\bar{S}_3) = \bar{F}_{1(23)} \quad (66)$$

In the event that one or more of the factor sets is centrosymmetrical, that factor is excluded from changing sign. Suppose that  $m$  of the  $n$  factors are centrosymmetrical. Then  $2^{n-m}$  sign changes are

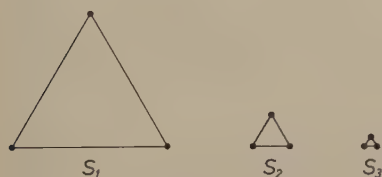


Fig. 8

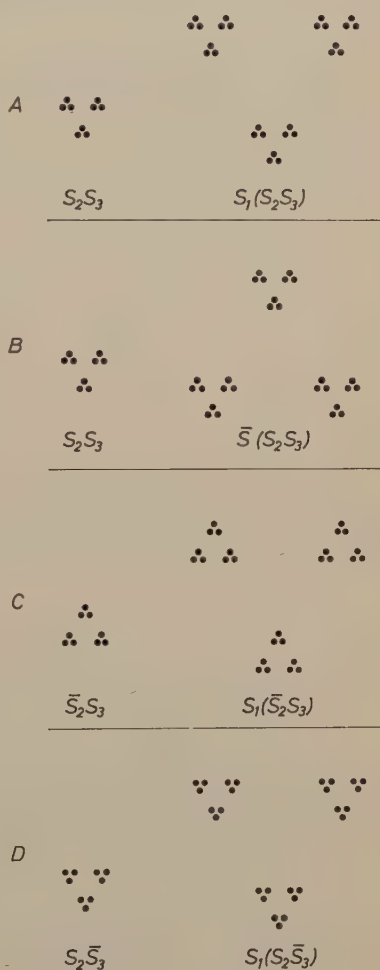


Fig. 9

possible, half corresponding to enantiomorphic sets, the other half to homometric sets. Thus, if one of the lines in (53) corresponds to a centrosymmetrical set, say line 2, then

$$S_2 = \bar{S}_2 \quad (67)$$

so that

$$(54) \text{ becomes } S_1 S_2 = F_{12} \quad (68)$$

$$(55) \text{ becomes } \bar{S}_1 \bar{S}_2 = \bar{F}_{12} \quad (69)$$

$$(56) \text{ becomes } S_1 \bar{S}_2 = S_1 S_2 = F_{12} \quad (70)$$

$$(57) \text{ becomes } \bar{S}_1 S_2 = \bar{S}_1 \bar{S}_2 = \bar{F}_{12}. \quad (71)$$

In this the homometric character vanishes, since (68) and (70) are identical, and (69) and (71) are their enantiomorphs. This is illustrated in Fig. 10.

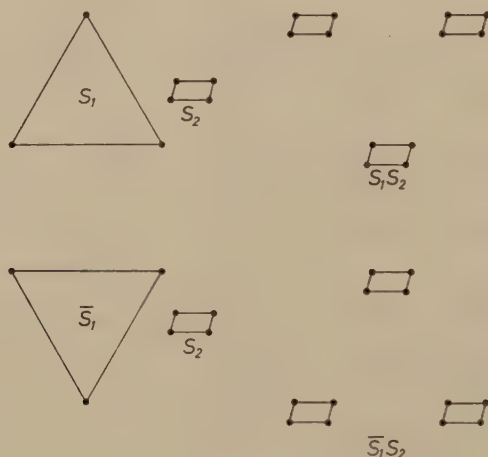


Fig. 10

The homometric sets considered here have been discussed by HOSEMAN and BAGCHI<sup>6</sup>. They owe their existence to being product sets. Other kinds of homometric sets are encountered in periodic sets.

### Images of symmetrical sets

#### General considerations

An important category of images is that of the image of one symmetrical set in another symmetrical set. The two sets may, in general, have different symmetries, or, more specially, they may have the same symmetry.

<sup>6</sup> R. HOSEMAN and S. N. BAGCHI, On homometric structures. *Acta Crystallogr.* **7** (1954) 237–241.



Sets of points may be periodic or non-periodic. At this stage in the discussion non-periodic sets are considered. The symmetry of a non-periodic set can be described with respect to an axis of pure rotation, an axis of rotoinversion, or with respect to a consistent combination of such axes. Of course the point-groups of crystallographic interest will be confined to one of the 10 crystallographic point groups in two dimensions, or to one of the 32 crystallographic point groups in three dimensions. More generally, it may be desirable to form the product of a set having crystallographic symmetry with another set

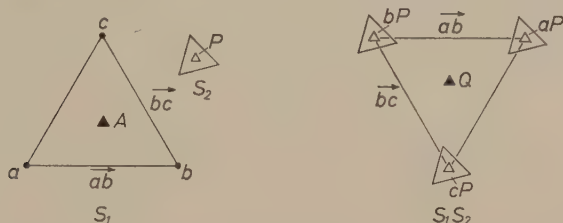


Fig. 11

whose symmetry is not confined to one of the crystallographic symmetries. The symmetry of any product can be found along the following lines.

### Symmetries of images

It is first desirable to investigate the symmetries possible for the image of two sets of points when both sets are symmetrical with respect to

- (a) An  $n$ -fold axis of pure rotational symmetry,  $n$
- (b) A mirror,  $m$
- (c) An inversion center,  $i$  or  $\bar{1}$
- (d) An  $n$ -fold axis of rotoinversion symmetry,  $\bar{n}$ .

Actually, it is sufficient to investigate (a) and (d), since (b) and (c) are merely special cases of (d). But the results of (b) and (c) are so simple and so often required separately that they are worth investigating in their own right.

Two sets, each with an  $n$ -fold axis of pure rotational symmetry  $n$ , axes parallel. This situation is illustrated in Fig. 11. Both sets,  $S_1$  and  $S_2$ , have an  $n$ -fold axis, labelled  $A$  in  $S_1$  and  $P$  in  $S_2$ . According to Theorem 6, the image contains images of  $S_2$  whose relative locations are the inverse of the arrangement of points in  $S_1$ . The images of the

symmetry location  $P$  in  $S_2$  are  $aP$ ,  $bP$ , etc. These are symmetry elements of the images of  $S_2$ . They are related by vectors  $\vec{ab}$ , etc., Fig. 11. Now, an elementary consequence of symmetry theory is that if two rotations are related by a translation, they are also related by an identical rotation in a symmetrical position which can be readily found. In Fig. 11, this implies that, since  $bP$  and  $aP$  are related by  $\vec{ab}$ , there exists an operation  $Q_\alpha$  at  $Q$  that relates the two locations (and, of course, relates the spaces surrounding each). Thus  $Q$  is a rotation whose  $\alpha$  is the same as that of  $P$  and  $A$ . The operation  $Q_\alpha$  relates the two images of  $S_2$ , and is located in the same region as the

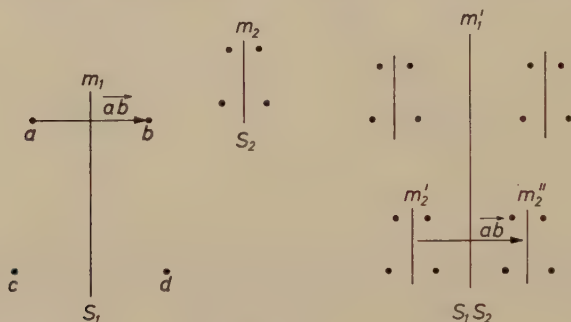


Fig. 12

axis  $A_\alpha$  in  $S_1$ . In the same way it can be shown that  $cP$  and  $bP$  are related by translation  $\vec{bc}$ , so that an operation  $Q_\alpha$  relates these two images and their surroundings. The two  $Q_\alpha$ 's are the same, so that the operation  $Q_\alpha$  relates each pair of neighboring images. Thus  $Q$  functions as an axis of rotational symmetry which relates all images of  $S_2$ . These considerations give rise to the following theorem:

*Theorem 13. If each of two sets,  $S_1$  and  $S_2$ , contains a symmetry axis  $n$ , and if these are parallel, the image set contains a parallel axis  $n$ .*

*Two sets each with a mirror plane, planes parallel.* This is a special case of a rotoinversion axis, specifically  $\bar{2}$ . It is such a commonly occurring case that it is worth a separate demonstration.

In Fig. 12 are shown two sets,  $S_1$  symmetrical with respect to mirror  $m_1$ , and  $S_2$  symmetrical with respect to a parallel mirror  $m_2$ . According to Theorem 6, the image set can be resolved into sets  $S_2$

arranged on the inverse of  $S_1$ . The images of  $m_2$ , namely  $m'_2$  and  $m''_2$ , are related by vector  $\overrightarrow{ab}$ . But an elementary consequence of symmetry theory is that if two mirrors are related by a translation, a mirror arises halfway between them as a consequence of the combination. Thus a mirror  $m'_1$  arises in the image set. But this has the same general location as  $m_1$  has in set  $S_1$ .

*Theorem 14. If each of two sets contains a mirror, and if the mirrors are parallel, the image set contains a parallel mirror.*

*Two centrosymmetrical sets.* This is also a special case of a rotoinversion axis, specifically  $\bar{1}$ . In Fig. 13 are shown two sets,  $S_1$  symmetrical with respect to inversion center  $i$ , and  $S_2$  symmetrical with

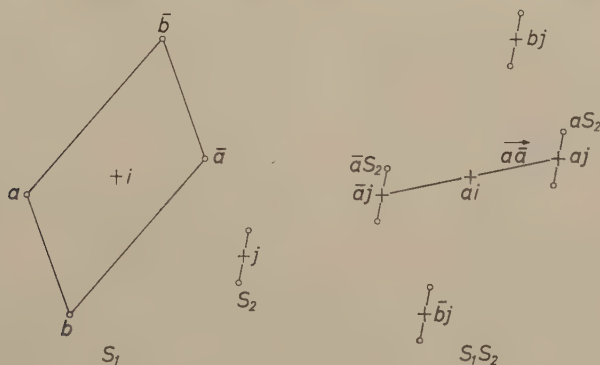


Fig. 13

respect to inversion center  $j$ . The image  $S_1S_2$  can be constructed by placing  $S_2$  at the points of  $\bar{S}_1 = S_1$ . In  $S_1S_2$ , the images of the center  $j$  are  $aj, bj$ , etc. Each such image of  $j$  is an inversion center of its associated image of  $S_2$ . For example,  $aj$  is an inversion center of  $aS_2$ , and  $\bar{a}j$  is an inversion center of  $\bar{a}S_2$ . But  $aj$  and  $\bar{a}j$  are connected by vector  $\overrightarrow{a\bar{a}}$ . It is an elementary consequence of symmetry theory that if two inversion centers are related by a translation, an inversion center arises halfway between them as a consequence of the combination. Thus  $ai$  is an inversion center relating  $aS_2$  and  $\bar{a}S_2$ . In a similar way it can be shown that  $ai$  is an inversion relating every image  $pS_2$  to  $\bar{p}S_2$ , so that it is an inversion center for the entire image set  $S_1S_2$ .

*Theorem 15. If each of two sets contains an inversion center, the image set contains an inversion center.*

Two sets each with a rotoinversion axis, axes parallel. Any rotoinversion axis  $\bar{n}$ , except where  $n$  is divisible by 4, can be decomposed into a combination of a parallel rotation axis plus an inversion center, or into a combination of a parallel rotation axis plus a perpendicular mirror. By making use of the three foregoing results, therefore, it is possible to deduce that if each of two sets contains an  $\bar{n}$  axis, axes parallel, their image contains this axis, except that the deduction is not valid when  $n$  is divisible by 4. A more general proof, valid for all values of  $n$ , is as follows.

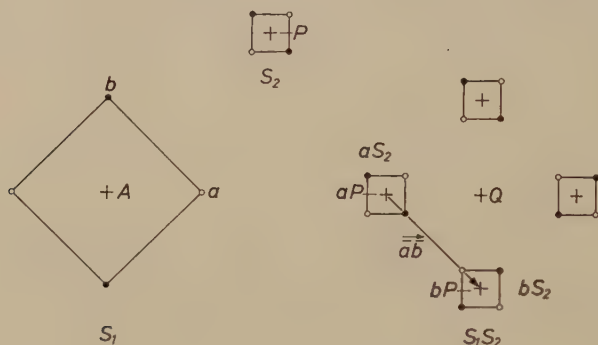


Fig. 14

Every rotoinversion axis  $\bar{n}$  is the same as some rotoreflection axis  $\tilde{n}'$ . It is somewhat easier to make the demonstration for the  $\tilde{n}$  axis. In Fig. 14, sets  $S_1$  and  $S_2$  are shown, each symmetrical with respect to an  $\tilde{n}$  axis, with axes parallel. The image set  $S_1S_2$  is constructed by placing  $S_2$  at points which are the inverse of  $S_1$ , as shown in Fig. 14. Now the point  $P$  of  $S_2$  appears in the image  $aS_2$  as  $aP$ , and the points of  $aS_2$  bear the same symmetrical distribution with respect to  $aP$  as the points of  $S_2$  do to  $P$ . Therefore  $aP$  is a symmetry element  $\tilde{n}$  of  $aS_2$ . Similarly,  $bP$  is a symmetry element  $\tilde{n}$  of  $bS_2$ . Now  $aP$  and  $bP$  are related by vector  $\overrightarrow{ab}$ . But a consequence of symmetry theory is that if two rotoreflection axes  $\tilde{n}$  are related by a translation, a new, similar  $\tilde{n}$  axis arises at a level halfway between the two original  $\tilde{n}$  axes, and at a location  $Q$  shown in Fig. 14, which depends on the angle  $2\pi/n$ , as in the case of pure rotation axes. Thus the subsets  $aS_2$  and  $bS_2$  are related by symmetry element  $Q_\alpha$ , and, indeed, so are all images of  $S_2$  in  $S_1S_2$ .



*Theorem 16.* If each of two sets contains a rotoinversion axis  $\bar{n}$  (or a rotoreflection axis  $\tilde{n}$ ) and if these are parallel, their image set contains a parallel axis  $\bar{n}$  (or  $\tilde{n}$ ).

*Symmetry combinations.* It was noted above that the symmetry of a nonperiodic set can be formulated in terms of combinations of symmetry elements. Using the results of the last four sections, this permits stating the following theorem:

*Theorem 17.* If two sets have the same symmetry with parallel symmetry elements, their image has that symmetry, except that a self image has an inversion center whether present in the original sets or not.

*Common symmetry.* An essential part of the deductions of the symmetries of images was that  $Q_\alpha$  in Fig. 11 and  $Q_\alpha$  in Fig. 14 related all images of  $S_2$  in the image set  $S_1S_2$ . Of course, *any two* images are parallel, according to Theorem 5, so that each pair of images of  $S_2$  is connected by a vector, and therefore some location like  $Q$  can be found such that a rotation  $\alpha$  (derived from  $S_1$ ) brings one of these images into the other. But, unless *all* such vectors between images are related by the *same* symmetry in  $S_2$  that occurs in  $S_1$  (as  $ab$  and  $bc$  are related in  $S_1$ ), then that symmetry element does not transform the set of images of  $S_1$  into itself, and no symmetry element exists for the whole set of images of  $S_1$ . This provides the basis for a more general theorem of image symmetry.

*Theorem 18.* The image of a sequence of sets contains only the common axial symmetry operations of the several sets, except that a self image has an inversion center whether present in the original sets or not.

In this case, "common symmetry operation" implies that the axes of the rotations are parallel. If they are, then an axis of  $n = 8$  in  $S_1$ , an axis of  $n = 6$  in  $S_2$ , and an axis of  $n = 4$  in  $S_3$  requires that the common denominator of 8, 6 and 4, namely  $n = 2$ , exists in  $S_1(S_2S_3)$ .

### Equivalent-point subsets

It has been pointed out that a set may be regarded as the sum of its subsets. For symmetrical sets it is convenient to regard each set of symmetrically equivalent points as a subset. The full set of points then consists of the sum of the sets of symmetrically equivalent points. For example, suppose point  $a$ , when placed in the symmetrical space,

requires symmetrical set  $S_a$ , and let point  $b$  require set  $S_b$ , etc. Then the full set is

$$F_1 = S_a + S_b + S_c + \dots \quad (72)$$

Similarly, a second set,  $F_2$ , may be decomposed into its symmetrically equivalent sets

$$F_2 = S_p + S_q + S_r + \dots \quad (73)$$

It follows that the image of one set in another can be expressed in terms of images of the symmetrical sets:

$$\begin{array}{ccccccc} S_a S_p & S_a S_q & S_a S_r & & & & \\ S_b S_p & S_b S_q & S_b S_r & & & & \\ F_1 F_2 = & S_c S_p & S_c S_q & S_c S_r & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \end{array} \quad (74)$$

This provides a simple and systematic way of geometrically constructing product sets of symmetrical sets.

In the event that the product set is a self-image, (74) takes a degenerate form:

$$\begin{array}{ccccccc} S_a S_a & S_a S_b & S_a S_c & & & & \\ S_b S_a & S_b S_b & S_b S_c & & & & \\ F_1 F_1 = & S_c S_a & S_c S_b & S_c S_c & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \end{array} \quad (75)$$

In this matrix, the products along the main diagonal are self-inverses. Those symmetrical in the diagonal are inverses, and they are also self-inverses in the event that both original sets are centrosymmetrical.

### Periodic sets and their images

#### Background

A periodic set is one having translational periodicity. It can therefore be referred to a lattice. A well-known symmetry property of a lattice is given by

*Theorem 19. Every lattice is centrosymmetrical at each lattice point.*

From this it follows that

$$\bar{\Gamma} = \Gamma. \quad (76)$$

*Lattice arrays.* Since a lattice consists of pure points, it has no real existence. If one wishes to attach properties to the points, then it is desirable to distinguish such a set of point objects by calling it a *lattice array*.

*Commensurable lattices.* Two periodic sequences of points in one dimension having intervals  $a_1$  and  $a_2$  may be said to be *commensurable* if, after an appropriate parallel displacement of either, they have more



Fig. 15

than one point (other than at infinity) in common, Fig. 15. For this to occur, the interval vectors,  $a_1$  and  $a_2$  must be parallel, and the lengths of these vectors must be related by

$$m a_1 = m' a_2, (m, m', \text{integers}). \quad (77)$$

The common points occur at interval

$$a_3 = m a_1 = m' a_2. \quad (78)$$

In two and three dimensions there exists a corresponding relation among lattices. By way of illustration in two dimensions, let two lattices be defined by cell edges  $a_1, b_1$  and  $a_2, b_2$ , Fig. 16. Then the two lattices are commensurable if, on appropriate displacement, one arbitrary point and two more points (other than of infinity) noncolinear with it come to coincide, Fig. 16. In three dimensions let two lattices be defined by cell edges  $a_1, b_1, c_1$  and  $a_2, b_2, c_2$ . Then the two lattices are commensurable, if, on appropriate parallel displacement, one arbitrary point and three more points (other than at infinity) noncoplanar with it come to coincide. Two lattices which are not commensurable are said to be *incommensurable*.

The points common to two commensurable lattices define another lattice, which may be called the *common lattice*. In three dimensions this common lattice has cell edges

$$\begin{aligned} \Gamma_3 & & \Gamma_1 & & \Gamma_2 \\ a_3 &= m_1 a_1 + n_1 b_1 + p_1 c_1 = m_1' a_2 + n_1' b_2 + p_1' c_2 \\ b_3 &= m_2 a_1 + n_2 b_1 + p_2 c_1 = m_2' a_2 + n_2' b_2 + p_2' c_2 \\ c_3 &= m_3 a_1 + n_3 b_1 + p_3 c_1 = m_3' a_2 + n_3' b_2 + p_3' c_2 \end{aligned} \quad (79)$$

The cell of the common lattice,  $\Gamma_3$ , contains points of both commensurable lattices,  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_2$ . Let it contain  $r_1$  points of  $\Gamma_1$ , and  $r_2$  points of  $\Gamma_2$ . One of the  $r_1$  points and one of the  $r_2$  points coincide in the origin. The remaining  $r_1 - 1$  and  $r_2 - 1$  points are in non-origin positions. Unless one or some of these points have specialized locations, the inherent centrosymmetry of the cell of  $\Gamma_3$  requires  $r_1 - 1$  and  $r_2 - 1$  to be even numbers; in this case  $r_1$  and  $r_2$  are odd numbers. But if an odd number of points of  $\Gamma_1$  (or  $\Gamma_2$ ) occurs at the midpoint of a translation of  $\Gamma_3$ , namely at  $\frac{1}{2}00$ ,  $0\frac{1}{2}0$ ,  $00\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  or  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , then these points also fall on inversion centers, in which case  $r_1$  (or  $r_2$ ) is even.

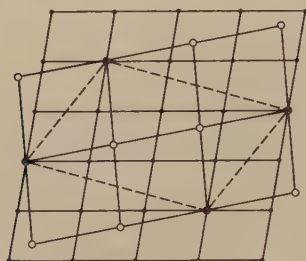


Fig. 16

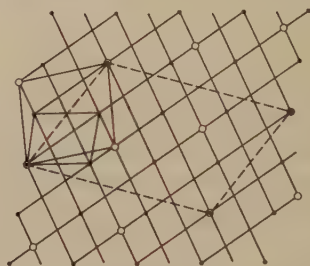


Fig. 17

### Images involving a lattice

*The image of a lattice in a commensurable lattice.* Fig. 17 illustrates some features of images of commensurable lattices. For two dimensions (79) takes the form:

$$\begin{array}{ccc} \Gamma_3 & \Gamma_1 & \Gamma_2 \\ a_3 = m_1 a_1 + n_1 b_1 & = m_1' a_2 + n_1' b_2. \\ b_3 = m_2 a_1 + n_2 b_1 & = m_2' a_2 + n_2' b_2. \end{array} \quad (79')$$

The values of the integers for the specific illustration are:

$$\begin{array}{cccc} m_1 = 3 & n_1 = \bar{1} & m_1' = 2 & n_1' = \bar{1} \\ m_2 = 1 & n_2 = 2 & m_2' = 1 & n_2' = 1. \end{array}$$

The area of the cell of the common lattice  $\Gamma_{a_1, b_1}$  is a multiple of the cell of each of the commensurable lattices, specifically

$$\begin{aligned} \frac{A_{a_1, b_1}}{A_{a_1, b_1}} &= \frac{\begin{vmatrix} m_1 & n_1 \\ m_2 & n_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} m_1' & n_1' \\ m_2' & n_2' \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} 3 & \bar{1} \\ 1 & 2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 2 & \bar{1} \\ 1 & 1 \end{vmatrix}} = 7, \\ \frac{A_{a_1, b_1}}{A_{a_1, b_1}} &= \frac{\begin{vmatrix} m_1' & n_1' \\ m_2' & n_2' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} m_1' & n_1' \\ m_2' & n_2' \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} 2 & \bar{1} \\ 1 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 2 & \bar{1} \\ 1 & 1 \end{vmatrix}} = 3. \end{aligned}$$



Accordingly, the cell of the common lattice contains 7 lattice points of one commensurable lattice, and 3 lattice points of the other.

Now, according to Theorem 6, the image of one commensurable lattice in another can be found by placing  $\Gamma_2$  at every point of  $\bar{\Gamma}_1 = \Gamma_1$ . Each placement of  $\Gamma_2$  brings  $r_2$  of its lattice points into the cell of the common lattice, and there are  $r_1$  placements, so that the cell of the common lattice acquires  $r_1 r_2$  total lattice points. Therefore the image  $\Gamma_1 \Gamma_2$  can be found by starting with the cell of the common lattice  $\Gamma_3$ , and then subdividing it with a grid at whose intersections are the lattice points of the image. The possible grids are many; a suitable one can be selected by starting with any lattice point of  $\Gamma_1$  (say) within the common cell, as in Fig. 17, and drawing vectors to the nearest lattice points of  $\Gamma_2$  within the common cell, and which are not colinear (in two dimensions, or coplanar in three dimensions) with the first lattice point. Let the lattice determined by the grid be called a *multiple lattice*. Then, for commensurable lattices:

1. There are  $r_1$  points of  $\Gamma_1$ , and  $r_2$  points of  $\Gamma_2$ , in the cell of the common lattice.
2. The image  $\Gamma_1 \Gamma_2$  is a multiple lattice, the density of whose lattice points is
  - a.  $r_1 r_2$  times that of the common lattice,
  - b.  $r_2$  times that of  $\Gamma_1$ ,
  - c.  $r_1$  times that of  $\Gamma_2$ .

The situation can be rephrased as follows: Let the points of the lattice  $\Gamma_1$  which are within the cell of the common lattice be designated as set  $\lambda_1$ , and let the points of  $\Gamma_2$  within the cell of the common lattice be designated set  $\lambda_2$ . Then from the foregoing discussion the image  $\lambda_1 \lambda_2$  comprises the points of the multiple lattice within the cell of the common lattice. With the aid of (84), beyond, this leads to

$$\Gamma_1 \Gamma_2 = \Gamma_3 \lambda_1 \lambda_2. \quad (80)$$

*Theorem 20.* If two lattices  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_2$  are commensurable, having common lattice  $\Gamma_3$  and if the points of  $\Gamma_1$  within the cell of  $\Gamma_3$  are  $\lambda_1$ , and the points of  $\Gamma_2$  within the cell of  $\Gamma_3$  are  $\lambda_2$ , then  $\Gamma_1 \Gamma_2 = \Gamma_3 \lambda_1 \lambda_2$ .

*Image of a lattice in itself.* The simplest case of an image of a lattice in a commensurable lattice is the image of a lattice in itself. For this

case,  $\lambda_1 = \lambda_2 = I$  in (80). More generally, if the construction of Theorem 6 is followed, it is seen that the image is the same lattice, so that

$$\Gamma \Gamma = \Gamma. \quad (81)$$

Because of (76) it follows that

$$\begin{aligned} \Gamma \Gamma &= \Gamma = \bar{\Gamma}, \\ \text{and } \bar{\Gamma} \bar{\Gamma} &= \Gamma = \bar{\Gamma}. \end{aligned} \quad (82)$$

If (76) and (81) are compared with (20) and (21), it is evident that  $\Gamma$  plays a part in periodic sets which is parallel to that played by  $I$  in nonperiodic sets.

*The image of a lattice in an incommensurable lattice.* Two incommensurable lattices can be regarded as the extreme case of two commensurable lattices whose common lattice has a cell such that  $m$ ,  $n$  and  $p$  in (79) are each infinite. Therefore  $\Gamma_3$  in (80) has an infinite primitive cell. It follows that

*Theorem 21. The image of a lattice in an incommensurable lattice is non-periodic.*

The nature of the distribution of points in the image can be approached by considering first a one-dimensional example, specifically, a one-dimensional lattice,  $\Gamma_1$ , and a parallel incommensurable one-dimensional lattice,  $\Gamma_2$ . If the image is constructed according to Theorem 6, then, in one placement of  $\Gamma_2$  on a particular point of  $\Gamma_1$ , the other points of the two lattices fail to register by distances  $ma_1 - m'a_2$ , where  $m$  and  $m'$  each range over all integers. When  $\Gamma_2$  is placed at all points of  $\Gamma_1$ , each point is surrounded by points at distances  $ma_1 - m'a_2 \pmod{\Gamma_1}$ . By definition of incommensurable lattices,  $ma_1 - m'a_2$  never equals zero, yet ranges from zero upward. In fact, all distances in the range  $0 - a$  occur. Thus the image is a line solidly populated with points. By generalization, the image of a lattice in an incommensurable lattice is an infinite number of points solidly surrounding any given point.

*Image of a non-periodic set in a lattice.* The nature of the image of a non-periodic set in a lattice can be easily found by application of Theorem 6. Let  $\Gamma$  represent the lattice set and  $S$  represent the non-periodic set. Then the required image is  $\Gamma S$ . According to Theorem 6, this consists of set  $S$  placed at the relative position of  $\bar{\Gamma}$ . Because of (76) the desired image consists of  $S$ , periodically repeated

at the intervals of the lattice points, namely at the intervals **a**, **b** and **c**. This new set is called a periodic set. It is convenient to represent it by  $P$ , so that

$$P = \Gamma S. \quad (83)$$

Its general nature is illustrated for two dimensions in Fig. 18.

*Image of a lattice in a non-periodic set.* The image of a lattice in a non-periodic set is

$$S\Gamma = \overline{\Gamma S}. \quad (84)$$

Because of (76), this is the same as  $\Gamma\bar{S}$ . Thus, this image set consists of  $\bar{S}$ , periodically repeated at the intervals of the lattice points, namely at the intervals **a**, **b** and **c**. Thus  $S\Gamma$  is also a periodic set. In fact it is the inverse of the periodic set  $\Gamma S$ .

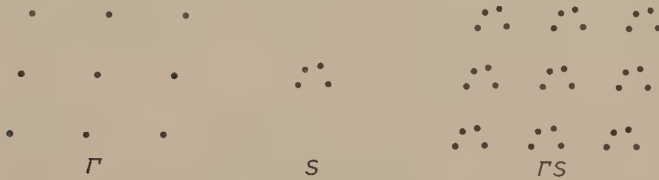


Fig. 18

*Overlapping of images of  $S$  in  $\Gamma S$ .* In the image  $\Gamma S$  or  $S\Gamma$ , an overlapping of the images of  $S$  or  $\bar{S}$  may occur which is readily understood in the statement of the following theorem:

*Theorem 22. If  $S$  occupies a volume which can be contained in the unit cell of  $\Gamma$ , then the set  $\Gamma S$  contains discrete images of  $S$ . But if  $S$  occupies a volume such that it must project beyond the unit cell of  $\Gamma$ , then the image set  $\Gamma S$  contains overlapping images of  $S$ .*

A corresponding theorem holds for  $S\Gamma$  and images of  $\bar{S}$ .

It is an easy matter to recover  $\Gamma$  from the image set, because the periodicity **a**, **b** and **c** of the image set is also the periodicity of the lattice  $\Gamma$  and, indeed, defines  $\Gamma$ . But  $S$  cannot be recovered, as such, from  $\Gamma S$ . This is because it is not known in advance whether the images of  $S$  are overlapped in  $\Gamma S$  or not. The situation is illustrated in Fig. 19. Suppose that set  $S$  occupies such a large volume that it cannot be contained in the unit cell, which is suggested by the dashed lines in Fig. 19. In particular, suppose that point  $p$  falls outside the cell. Then  $p$  is added to the pattern of points of the next cell, and correspondingly  $p'$  is contributed from another cell to the cell considered. The coordinate  $x$  of  $p$  and  $p'$  is only known to  $x \pm ma$ . More

generally, if any point  $p$  occurs in the cell of a product set  $\Gamma S$ , it can only be concluded that the corresponding point in  $S$  has the relative location it has in the cell, mod.  $\Gamma$ .

*Image of one periodic set in another periodic set.* Let the first periodic set be designated  $P_1$  and the second  $P_2$ . The product  $P_1 P_2$  is desired. According to (83).

$$P_1 P_2 = (\Gamma_1 S_1) (\Gamma_2 S_2). \quad (85)$$

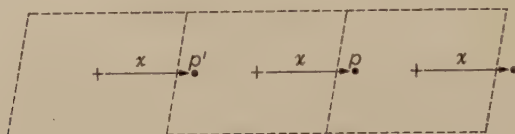


Fig. 19

Here  $S_1$  and  $S_2$  are the sets of points in the unit cell. If Theorem 3 is applied, this can be rewritten

$$P_1 P_2 = (\Gamma_1 \Gamma_2) (S_1 S_2) \quad (86)$$

$$= (\Gamma_3 \lambda_1 \lambda_2) (S_1 S_2). \quad (87)$$

This takes a very simple form if the two periodic sets have the same lattice. In this case  $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma$ , and  $\lambda_1 \lambda_2 = I$ . Thus (87) becomes

$$P_1 P_2 = \Gamma S_1 S_2. \quad (88)$$

*Theorem 23. The image of two periodic sets having the same lattice is a periodic set with that lattice, and its unit cell is the image of the cell of one periodic set in the cell of the other periodic set.*

### Overlap in products of periodic sets

The term on the right of (88) contains the product  $S_1 S_2$ , that is, the product of the set in the cell of  $P_1$  and the set in the cell of  $P_2$ . This product occupies a space which is the sum of the two periods in each direction, as illustrated in Fig. 20. But the right of (87) indicates that this pattern is repeated by the normal periods of the lattice. This requires that, in the image set, the images extending from the origins of the eight surrounding cells (in three dimensions) continue into the particular cell under consideration and overlap the image in that cell. In turn the images in the surrounding cells are overlapped by the image associated with the cell under consideration.



## Homometric sets

It was seen in a foregoing section that it is possible for two or more sets to have the same self image. Such sets are known as homometric sets. For nonperiodic sets the homometric feature arises fundamentally out of the property that enantiomorphic sets have the same self image.

Since, according to (88) and Theorem 23, the image of two periodic sets can be found from the image of their cells, this holds for periodic sets also. But periodic sets can be homometric for an additional reason. It has just been seen that the image of two periodic sets overlaps into

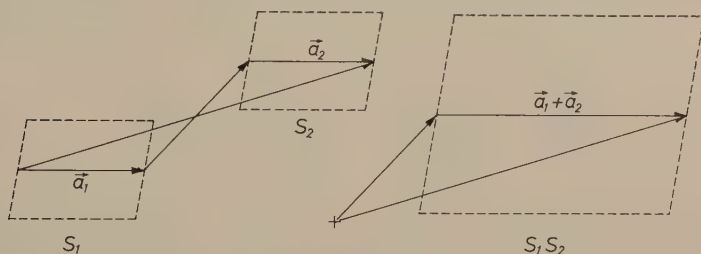


Fig. 20

surrounding cells. If points are chosen in certain specialized places in the original sets, it can be arranged that, due to this overlap, the same image can be made to result from different original point patterns.

To illustrate the general nature of this, a particular example is given. A cell containing a 3-point set is shown in Fig. 21A. Its self image, shown in Fig. 21B, is easily found by placing each of the three points of the fundamental set, in turn, at one point (the center) of the image cell, and mapping the locations of the remaining points.

Let the 3-point set of Fig. 21 be labelled  $S_3$ , and let  $p$  be an additional point not in  $S_3$ . The four points constitute a new set  $p + S_3$ , whose self image is

$$(p + S_3)(p + S_3) = pp + pS_3 + S_3p + S_3S_3. \quad (89)$$

That is, if any additional point is added to  $S_3$ , the self image of the new set always contains, as a subset,  $S_3S_3$ , shown in Fig. 21B. Furthermore, the first term of (89) is always located at the origin. Therefore, only the two middle terms of (89) are distinctive of the location of the added point, and these two terms are inverses.

Now, let some specific point,  $p$ , be added to the set  $S_3$ , as shown in Fig. 21*D*. Then the distinctive points of the self image of  $p + S_3$  are shown in Fig. 21*D*. Next, instead of point  $p$ , let point  $q$  be added to  $S_3$ , where  $q$  is related to  $p$  by half a cell diagonal, as shown in Fig. 21*E*,

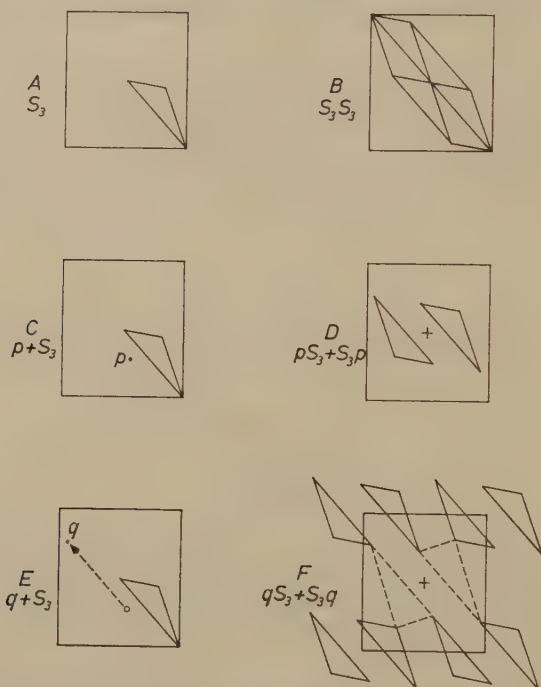


Fig. 21

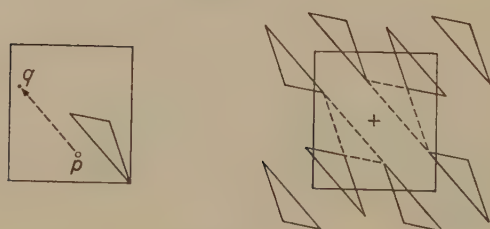


Fig. 22

The distinctive points of the self image of  $q + S_3$  are shown in Fig. 21*F*. Since the pattern is periodic, the translation-equivalent pattern is shown in the neighborhood of the other cell corners. Now, the out-lined triangle is simply a device for calling attention to the set  $S_3$  as a unit. But another triangle can also be drawn, as shown in dotted

lines, which utilizes points from different  $qS_3 + S_3q$  sets. If Fig. 21D and 21E are compared, it will be appreciated that if the location of the point at the acute apex of triangle in  $S_3$  is adjusted, and if the location of  $p$  with respect to  $S_3$  is adjusted, the dotted triangle in Fig. 21F and the triangle in Fig. 21D can be made the same. When this is so, the only distinctive points of the self images of Figs. 21C and 21E are the same, and so these two sets are homometric. This came about because the long side of the triangle outlining  $S_3$  was half a cell diagonal, and the relation of the alternative additional points was also related by half a cell diagonal. A sequence of illustrations such as shown in Fig. 21E and F, except that these specialized adjustments have been made, is shown in Fig. 22.

## Images of symmetrical periodic sets

### Symmetry elements

The symmetries of periodic sets differ from those of non-periodic sets in two respects. In the first place, non-periodic sets have no restriction on the rotation angle  $\alpha$  of the operation  $A_\alpha$ , while the lattice restricts  $n = 2\pi/\alpha$  to 1, 2, 3, 4 or 6. Secondly, the presence of translations permits the additional symmetry elements of screw axes and glide planes.

### Symmetries of images

Periodic sets may contain symmetry elements of the kind found in nonperiodic sets, and may also contain screw axes and glide planes. For the first kind of symmetry elements, the images of periodic sets follow the same rules as nonperiodic sets, namely Theorem 17. For the second kind of symmetry elements which contain translation components, new rules must be derived. In both cases Theorem 6 provides the required key to the desired rule. In order to see the general nature of the derivation, there are first discussed the special cases in which both factor sets have the same cell and symmetry (but different sets). This permits immediate reduction to a vector set by making both sets the same. With this background the general case is readily treated.

*Similar screw axes.* Consider two periodic sets  $P_1$  and  $P_2$ , whose unit-cell sets are  $S_1$  and  $S_2$ . Then the image set  $P_1P_2$  is the set  $S_1S_2$  repeated by the lattice  $\Gamma$ , according to Theorem 23. Let  $P_1$  and  $P_2$  have parallel similar screw axes,  ${}^1A_{a,\tau}$  and  ${}^2A_{a,\tau}$ . Let attention be fixed upon the sets of equivalent points  $S_1$  and  $S_2$ . Fig. 23 illustrates

the formation of the image set by utilizing Theorem 6, for the particular case of a right-handed 3-fold screw (symbol  $3_1$ ). If the lowest point is assigned level zero, then the successive points are at levels  $\frac{1}{3}t$ ,  $\frac{2}{3}t$  and  $\frac{3}{3}t = 0 \pmod{t}$ , where  $t$  is the lattice translation in the direction

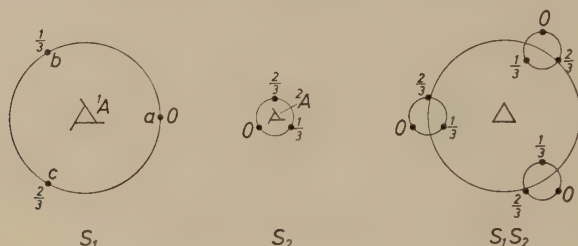


Fig. 23

of the pitch. Now, if  $S_2$  is placed at each point in the inverse of  $S_1$ , namely  $\bar{S}_1$ , in accordance with Theorem 6, the desired image shown in the right diagram results. It can be seen that the points of the image are related by a pure 3-fold rotation axis.

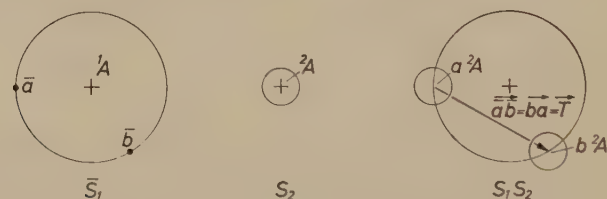


Fig. 24

This result, illustrated for sets with 3-fold screws, is valid for two sets with parallel similar screws of any kind. The more formal proof is as follows. Let the screw operations be  $^1A_{a,\tau}$  and  $^2A_{a,\tau}$ . Then in forming the image according to Theorem 6,  $^2A_{a,\tau}$  is displaced to the end of vector  $T$ , Fig. 24, in successive placements on  $\bar{S}_1$ . This  $T$  can be resolved into components parallel and perpendicular to the axis  $A$ :

$$T = T_{\parallel} + T_{\perp}. \quad (90)$$

Because of the inverse character of  $\bar{S}_1$ ,

$$T_{\parallel} = -\tau. \quad (91)$$



Thus the translation of  ${}^2A_{a,\tau}$  from one point of  $\bar{S}_1$  to the next can be treated as follows<sup>7</sup>

$$\begin{aligned}
 A_{a,\tau} \cdot T &= A_{a,\tau} T_{\parallel} T_{\perp} \\
 &= A_{a,\tau} (-\tau) T_{\perp} \\
 &= A_{a,(\tau-\tau)} T_{\perp} \\
 &= A_a T_{\perp} \\
 &= B_a.
 \end{aligned} \tag{92}$$

*Theorem 24. If two periodic sets have parallel similar screws, their image contains the corresponding pure rotation axis.*

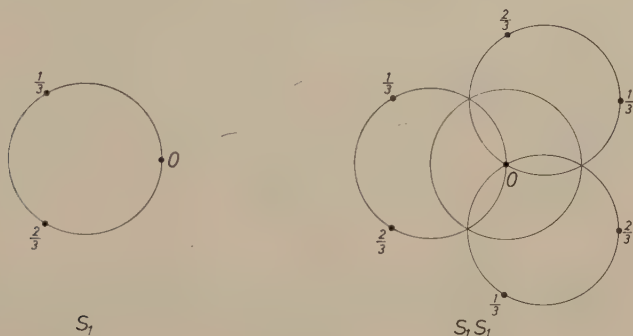


Fig. 25

An interesting additional symmetry arises in self-images. The construction of the self-image corresponding to the image in Fig. 23 is shown in Fig. 25. The specialization causes the image set to be centrosymmetrical and it also causes  $n$  points to coalesce at this center, where  $n = 2\pi/a$ .

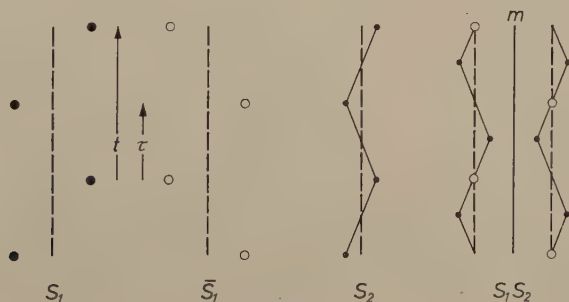


Fig. 26

<sup>7</sup> For discussion of this algebra of operations, see M. J. BUEGER, *Elementary crystallography*, (John Wiley and Sons, New York, 1946), Chapter 12 and p. 209.

*Similar glide planes.* In Fig. 26 are shown two sets of equivalent points,  $S_1$  and  $S_2$ , each conforming to the symmetry of a glide plane, the two planes and their glide components  $\tau$  being parallel. If the image is formed by using Theorem 6, the result is seen to have a mirror parallel to the original glide planes. The general proof of this is analogous to that in the last section. In following Theorem 6,  $S_2$  is first placed at one point of  $\bar{S}_1$ , then it is placed on the glide-equivalent



Fig. 27

point. The translations from one image to the other can be resolved into a translation parallel and a translation perpendicular to the glide plane

$$T = T_{\parallel} + T_{\perp}, \quad (93)$$

then

$$T_{\parallel} = -\tau. \quad (94)$$

The displacement of the glide-equivalent  $S_2$  points can then be represented by

$$\begin{aligned} m_{\tau} \cdot T &= m_{\tau} T_{\parallel} T_{\perp} \\ &= m_{\tau} (-\tau) T_{\perp} \\ &= m_{\tau-\tau} T_{\perp} \\ &= m T_{\perp} \\ &= m'. \end{aligned} \quad (95)$$

*Theorem 25.* If two periodic sets have parallel glide planes with equal and parallel glide components, their image contains a parallel mirror.

An interesting additional symmetry arises in self-images. The construction of the self-image corresponding to the image of Fig. 26 is shown in Fig. 27. The specialization causes the image set to be centrosymmetrical, and it also causes two points to coalesce in the origin.

*Symmetries of images of sets with similar screws and glides.* If the individual symmetry elements of the image, derived as noted above, are combined with the lattice translations, the space group of the image results. This does not contain an inversion center unless the original sets had one, or unless the image is a self-image. As a result there are more symmetries of general images than self images.

Table 1 illustrates the symmetry of the product for this restriction for two-dimensional sets. The first column of Table 1 lists the 17 possible two-dimensional symmetries. The second column shows the symmetries of the product provided that the two sets are distinct. There are only 13 possible symmetries since no glides persist in the product.

Table 1. *The symmetries of the image of one two-dimensional periodic set in another, each having the same cell, symmetry and orientation*

| Symmetry of each factor set | Symmetry of the image of one set in another | Symmetry of the self image |
|-----------------------------|---|----------------------------|
| $p1$                        | $p1$  | $p2$                       |
| $p2$                        | $p2$  |                            |
| $p1m1$<br>$p1g1$            | $p1m1$                                      | $p2mm$                     |
| $p2mm$<br>$p2mg$<br>$p2gg$  | $p2mm$                                      |                            |
| $c1m1$<br>$c2mm$            | $c1m1$<br>$c2mm$                            |                            |
| $p4$                        | $p4$  | $p4$                       |
| $p4mm$<br>$p4gm$            | $p4mm$                                      | $p4mm$                     |
| $p3$<br>$p6$                | $p3$<br>$p6$                                | $p6$                       |
| $p3m1$<br>$p31m$<br>$p6mm$  | $p3m1$<br>$p31m$<br>$p6mm$                  | $p6mm$                     |

If the two sets are the same, the resulting symmetries of the image are given in the last column of Table 1. There are only 7 possible symmetries of such self-images of two-dimensional sets. The reduction is occasioned by the requirement of the inversion center.

*Parallel screw axes with a common angular operation.* If the two sets have parallel screws which are different but have a common angular component,  $A_a$ , then the treatment given above for similar screws can be generalized as follows. Let the translation components of the common angular operations  ${}^1A_a$  and  ${}^2A_a$  be  $\tau_1$  and  $\tau_2$ . Then in forming the image according to Theorem 6, set  $S_2$ , symmetrical with respect to  ${}^2A_{a, \tau_2}$ , is placed at points of the inverse of  $S_1$ , symmetrical with respect to  ${}^1A_{a, \tau_1}$ , as suggested by Fig. 26. Adjacent images of  ${}^2A_{a, \tau_2}$  are related by vector  $\mathbf{T}$ , where

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_{||} + \mathbf{T}_{\perp} \quad (96)$$

and, because of the inverse character of  $\bar{S}_1$ ,

$$\mathbf{T}_{||} = -\tau_1. \quad (97)$$

The combination of  ${}^2A_{a, \tau_2}$  with  $T$  is

$$\begin{aligned} {}^2A_{a, \tau_2} \cdot T &= A_{a, \tau_2} T_{||} T_{\perp} \\ &= A_{a, \tau_2} (-\tau_1) T_{\perp} \\ &= A_{a, \tau_2 - \tau_1} T_{\perp} \\ &= B_{a, \tau_2 - \tau_1}. \end{aligned} \quad (98)$$

*Theorem 26.* If two sets have parallel screws with a common angular component, their image has a parallel screw with this common angular component; its translation component is the difference of the translation components of the operations having the common angular component.

*Parallel glide planes with different translation components.* If the two sets have parallel glide planes which have different translation components, let these components be  $p$  for  $S_1$  and  $q$  for  $S_2$ . Then, following the derivation in the simpler case:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_{||} + \mathbf{T}_{\perp} \quad (99)$$

$$= -\mathbf{p} + \mathbf{T}_{\perp}. \quad (100)$$

In placing  $S_2$  on points of  $\bar{S}_1$ , the displacement of  $S_2$  can be represented by

$$\begin{aligned} m_q \cdot T &= m_q T_{||} T_{\perp} \\ &= m_q (-\mathbf{p}) T_{\perp} \\ &= m_{q-p} T_{\perp} \\ &= m'_{q-p}. \end{aligned} \quad (101)$$



*Theorem 27. If two sets have parallel glide planes with different translation components, their image has a parallel glide plane whose translation component is the difference of the components of the glide planes of the factor sets.*

*Symmetries of general image sets.* The symmetry of any general image set can be found by combining the symmetry operations of the image (found according to the two foregoing sections) with the translations of the product lattice of the two original sets.

This study was supported by a grant from the National Science Foundation. The writer is indebted to Mr. BERNHARDT WUENSCH for reading the original manuscript and for many fruitful discussions about the subject matter.

## The crystal structure of the potassium salt of *o*-nitrophenol hemihydrate

By J. P. G. RICHARDS

Viriamu Jones Laboratory, University College of South Wales and  
Monmouthshire, Cardiff, Wales

With 5 figures

(Received June 30, 1961)

### Auszug

Das Kalisalz des *o*-Nitrophenols kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$ . Die Elementarzelle mit  $a = 24,73 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,21 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,96 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105,15^\circ$  enthält acht Halbmoleküle  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{OK} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Die Struktur wurde bestimmt nach der Methode der schweren Atome und verfeinert mit Hilfe von Fourier- und Kleinste-Quadrate-Synthesen auf Grund von  $(h0l)$ -,  $(h1l)$ - und  $(hk0)$ -Interferenzen.

Die Struktur besteht aus Doppellagen, die durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden, während innerhalb der Doppellagen ein kompliziertes System von elektrostatischen Kräften und Wasserstoffbindungen vorliegt. Die K-Atome sind von sieben O-Atomen umgeben; diese gehören paarweise drei verschiedenen Radikalen, und eines einem Wassermolekül an. Die Abstände betragen  $2,69 \text{ \AA}$  bis  $2,94 \text{ \AA}$ ; das Koordinationspolyeder hat nur die Symmetrie 1. Je zwei Radikale sind über Wassermoleküle auf den zweizähligen Achsen so durch Wasserstoffbindungen verknüpft, daß diese und elektrostatischen Kontakte um jedes Wasserstoffmolekül grob tetraedrisch angeordnet sind. Die Radikale sind vollkommen eben und weisen einen kurzen Abstand zwischen zwei nicht-gebundenen O-Atomen auf. Die sich daraus ergebenden Folgerungen werden diskutiert.

### Abstract

The potassium salt of *o*-nitrophenol crystallizes in space group  $C2/c$  with 8 molecules of  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OK} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  in the unit cell of dimensions  $a = 24.73 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.21 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.96 \text{ \AA}$  and  $\beta = 105.15^\circ$ . The structure has been solved by the heavy-atom method and has been refined by Fourier and least-squares syntheses using the  $(h0l)$ ,  $(h1l)$  and  $(hk0)$  data.

The structure is made up of double layers. The forces between adjacent double layers are entirely van der Waals in character whilst a complex system of hydrogen bonds and electrostatic contacts operate within each double layer.

to hold the structure together. Each potassium ion is coordinated by seven oxygen atoms, six from three different residues and one from the water. The distances vary between 2.69 Å and 2.94 Å; no symmetry is apparent in the system. Pairs of residues are linked together through water molecules on diad axes by hydrogen bonds involving the phenolic oxygens in such a manner that the system of hydrogen bonds and electrostatic contacts about each water is roughly tetrahedral. The residue is strictly planar, giving rise to a short non-bonded intramolecular distance; the possible stereochemical implications of this are discussed.

### Introduction

The molecule of *o*-nitrophenol is known to possess a planar structure in which the nitro group is locked in the nuclear plane by means of an intramolecular hydrogen bond, the hydroxyl group donating its proton to an acceptor on the nitro group to form a chelate ring in a well known manner. When *o*-nitrophenol reacts with the alkali hydroxides, the proton responsible for chelation is lost. Studies have been made at this laboratory of the alkali salts to determine the stereochemistry of the organic residue and, in particular, to test whether planarity persists in spite of the absence of the "locking" proton. The first study to have been completed is that of the hydrated potassium salt, which is also of interest from the points of view of coordination about the potassium ions and possible hydrogen bonding by the water molecules.

### Crystal data

Optical and goniometric details are given by GROTH (1912) and chemical details by BEILSTEIN (Vol. VI, p. 217). The unit-cell dimensions, determined from powder photographs indexed with a knowledge of the approximate dimensions and intensities, are:

$$a = 24.73 \text{ Å}, b = 5.21 \text{ Å}, c = 11.96 \text{ Å}, \beta = 105.15^\circ;$$

$$D_m = 1.685 \text{ g.cm}^{-3}, Z = 8 \text{ molecules of } \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{OK} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O},$$

$$D_x = 1.69 \text{ g.cm}^{-3}, \mu(\text{CuK}\alpha \text{ radiation}) = 61.5 \text{ cm}^{-1}.$$

The absent spectra were found to be:  $hkl$  for  $h + k = 2n + 1$ ,  $h0l$  when  $l = 2n + 1$  and  $0k0$  when  $k = 2n + 1$ . These restrict the space group to  $Cc$  or  $C2/c$ , but the statistical test of HOWELLS, PHILLIPS and ROGERS (1950) indicated the centrosymmetric space group  $C2/c$ , and this was subsequently confirmed by the structure determination.

The  $h0l$  and  $h1l$  intensities were recorded by the multiple-film method from a crystal needle of cross-section  $0.090 \times 0.095$  mm rotating about  $[010]$  by means of Weissenberg zero-layer and equi-inclination photographs. In all, 160 out of a possible 200  $h0l$  reflexions, and 300 out of 373  $h1l$  reflexions were observed.

Attempts to grind spherical or cylindrical specimens failed owing to the brittle and highly anisotropic nature of the crystals; furthermore, it was necessary to coat the specimen in shellac as it slowly evaporated on exposure to air. No absorption corrections were made, in view of the small and regular cross section of the crystal. No attempt was made to correct the upper-layer intensities for spot distortion. It was not found possible to obtain a crystal of suitable dimensions for recording satisfactory  $hk0$  data, but some poor-quality intensities were obtained which served for locating the  $y$  coordinate of the potassium ion. The intensities were measured visually and placed approximately on the absolute scale by the method of WILSON (1942), which indicated an overall temperature factor of  $2.4 \text{ \AA}^2$ .

### Solution of the structure

The  $x, z$  coordinates of the potassium ion were found without difficulty from the  $[010]$  Patterson projection, and signs could be given to 76 of the larger  $h0l$  structure factors on the basis of the potassium contributions to them. A  $[010]$  electron-density projection containing these terms showed the structure in complete detail.



Fig. 1. The  $[010]$  electron-density projection. Contours are at  $1e/\text{\AA}^2$  intervals starting at  $1e/\text{\AA}^2$ . The fifth and subsequent contours at the potassium ion are omitted



Fourier and least-squares refinement (the latter on "Pegasus" by means of the program by Dr. H. J. MILLEDGE, of University College, London) reduced the *R* value over all terms from 0.28 to 0.14, and the final [010] electron-density projection is shown in Fig. 1.

The poor-quality *hk0* intensities were used to calculate a [001] Patterson projection; this contained a trio of peaks which gave the *y* coordinate of the potassium ion unambiguously. A [001] electron-density projection based on signs calculated from the potassium contributions was unhelpful in locating the light-atom *y* coordinates.

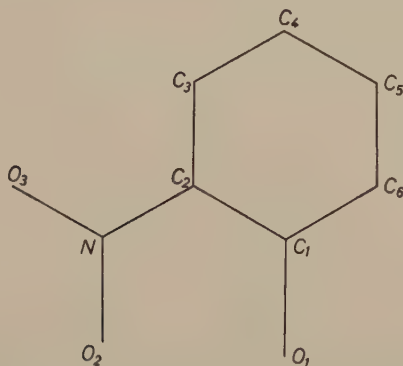


Fig. 2. The numbering of atoms in the organic residue

However, a critical examination of possible modes of packing of molecules in the unit cell showed that there was only one system consistent with the known *x, z* coordinates and the known interatomic distances.

Table 1. *Final atomic coordinates*  
These relate to the system "A" in Figures 3 and 4

|                | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|----------------|----------|----------|----------|
| K              | 0.0415   | —0.183   | —0.077   |
| O <sub>1</sub> | 0.0542   | —0.088   | 0.162    |
| O <sub>2</sub> | 0.0607   | 0.321    | 0.031    |
| O <sub>3</sub> | 0.1378   | 0.523    | 0.061    |
| W              | 0.0000   | —0.478   | 0.250    |
| N              | 0.1096   | 0.367    | 0.090    |
| C <sub>1</sub> | 0.1015   | —0.008   | 0.218    |
| C <sub>2</sub> | 0.1316   | 0.215    | 0.188    |
| C <sub>3</sub> | 0.1861   | 0.282    | 0.254    |
| C <sub>4</sub> | 0.2107   | 0.130    | 0.352    |
| C <sub>5</sub> | 0.1842   | —0.060   | 0.385    |
| C <sub>6</sub> | 0.1313   | —0.133   | 0.323    |

Table 2. *Observed and calculated structure factors*

| h k l  | F <sub>obs.</sub> | F <sub>calc.</sub> | h k l   | F <sub>obs.</sub> | F <sub>calc.</sub> | h k l   | F <sub>obs.</sub> | F <sub>calc.</sub> | h k l  | F <sub>obs.</sub> | F <sub>calc.</sub> | h k l  | F <sub>obs.</sub> | F <sub>calc.</sub> |
|--------|-------------------|--------------------|---------|-------------------|--------------------|---------|-------------------|--------------------|--------|-------------------|--------------------|--------|-------------------|--------------------|
| 2 0 0  | 128               | 136                | 10 0 4  | 46                | 36                 | 26 0 10 | < 11              | -22                | 19 1 0 | 11                | 11                 | 25 1 2 | 19                | 22                 |
| 4 0 0  | 75                | -77                | 12 0 4  | 65                | 75                 | 24 0 10 | < 10              | 2                  | 21 1 0 | 10                | 10                 | 27 1 2 | 8                 | 10                 |
| 6 0 0  | 10                | 5                  | 14 0 4  | < 14              | 14                 | 22 0 10 | < 14              | 20                 | 23 1 0 | 19                | 18                 | 29 1 2 | 6                 | 8                  |
| 8 0 0  | 61                | -51                | 16 0 4  | 39                | -38                | 20 0 10 | 29                | 30                 | 25 1 0 | < 4               | 3                  | 31 1 3 | 7                 | -6                 |
| 10 0 0 | 75                | -73                | 18 0 4  | 50                | -45                | 18 0 10 | 32                | 43                 | 27 1 0 | < 4               | -3                 | 29 1 3 | 10                | -13                |
| 12 0 0 | 147               | -169               | 20 0 4  | 46                | -30                | 16 0 10 | 36                | 46                 | 29 1 0 | < 3               | -5                 | 27 1 3 | 18                | -21                |
| 14 0 0 | 50                | -34                | 22 0 4  | 22                | 15                 | 14 0 10 | 32                | 44                 | 31 1 1 | < 2               | -11                | 25 1 3 | 34                | -34                |
| 16 0 0 | 54                | 50                 | 24 0 4  | < 10              | -13                | 12 0 10 | < 14              | 2                  | 29 1 1 | 22                | -27                | 23 1 3 | 16                | -17                |
| 18 0 0 | 29                | 20                 | 26 0 4  | 14                | 15                 | 10 0 10 | 29                | -26                | 27 1 1 | 32                | -34                | 21 1 3 | 25                | 26                 |
| 20 0 0 | 46                | 46                 | 30 0 6  | < 7               | 5                  | 8 0 10  | 50                | -52                | 25 1 1 | 22                | -22                | 19 1 3 | 30                | -27                |
| 22 0 0 | 58                | 64                 | 28 0 6  | 39                | 54                 | 6 0 10  | 39                | -35                | 23 1 1 | < 5               | 2                  | 17 1 3 | 13                | -11                |
| 24 0 0 | 22                | 13                 | 26 0 6  | 46                | 71                 | 4 0 10  | 79                | -36                | 21 1 1 | 23                | 25                 | 15 1 3 | 58                | 48                 |
| 26 0 0 | < 14              | -3                 | 24 0 6  | < 14              | -7                 | 2 0 10  | 22                | -13                | 19 1 1 | 54                | 56                 | 13 1 3 | 46                | 36                 |
| 28 0 0 | 25                | 22                 | 22 0 6  | 29                | 22                 | 0 0 10  | 18                | 19                 | 17 1 1 | 62                | 66                 | 11 1 3 | 60                | 49                 |
| 30 0 0 | < 7               | 6                  | 20 0 6  | 29                | 24                 | 2 0 10  | 18                | 11                 | 15 1 1 | 33                | 27                 | 9 1 3  | 37                | -26                |
| 30 0 2 | 18                | 22                 | 18 0 6  | 29                | -30                | 4 0 10  | 65                | 69                 | 13 1 1 | 62                | 50                 | 7 1 3  | 97                | 86                 |
| 28 0 2 | 14                | 16                 | 16 0 6  | 46                | -55                | 6 0 10  | 46                | 45                 | 11 1 1 | < 3               | -4                 | 5 1 3  | 140               | 134                |
| 26 0 2 | < 14              | -1                 | 14 0 6  | 68                | -70                | 8 0 10  | < 14              | 6                  | 9 1 1  | 64                | -54                | 3 1 3  | 140               | -129               |
| 24 0 2 | 25                | -14                | 12 0 6  | < 10              | -1                 | 10 0 10 | < 10              | 9                  | 7 1 1  | 81                | -71                | 1 1 3  | 133               | -124               |
| 22 0 2 | 50                | -46                | 10 0 6  | 22                | 22                 | 12 0 10 | < 10              | -3                 | 5 1 1  | 159               | -132               | 1 1 3  | 120               | -114               |
| 20 0 2 | 50                | -56                | 8 0 6   | 22                | 26                 | 14 0 10 | < 10              | 14                 | 3 1 1  | 46                | 45                 | 3 1 3  | 106               | -103               |
| 18 0 2 | 50                | -44                | 6 0 6   | 61                | 57                 | 16 0 10 | 14                | -11                | 1 1 1  | 56                | -42                | 5 1 3  | 67                | -67                |
| 16 0 2 | 14                | 9                  | 4 0 6   | 54                | 41                 | 18 0 10 | 18                | -18                | 1 1 1  | 84                | -76                | 7 1 3  | < 3               | -8                 |
| 14 0 2 | 25                | 18                 | 2 0 6   | 22                | -26                | 26 0 12 | 27                | 29                 | 3 1 1  | 32                | 19                 | 9 1 3  | 78                | 74                 |
| 12 0 2 | 90                | 102                | 0 0 6   | 90                | 84                 | 24 0 12 | 14                | 16                 | 5 1 1  | 67                | 59                 | 11 1 3 | 90                | 96                 |
| 10 0 2 | 136               | 143                | 2 0 6   | 111               | 110                | 22 0 12 | < 10              | 8                  | 7 1 1  | 113               | 120                | 13 1 3 | 61                | 59                 |
| 8 0 2  | 114               | 108                | 4 0 6   | 22                | 4                  | 20 0 12 | < 11              | 22                 | 9 1 1  | 67                | 65                 | 15 1 3 | 37                | 38                 |
| 6 0 2  | 194               | 210                | 6 0 6   | 29                | 22                 | 18 0 12 | < 10              | -9                 | 11 1 1 | 49                | 39                 | 17 1 3 | 24                | 24                 |
| 4 0 2  | 93                | -89                | 8 0 6   | 29                | -14                | 16 0 12 | < 14              | -16                | 13 1 1 | 40                | 40                 | 19 1 3 | 47                | -46                |
| 2 0 2  | 107               | -111               | 10 0 6  | < 14              | -6                 | 14 0 12 | < 14              | -33                | 15 1 1 | < 4               | 5                  | 21 1 3 | 39                | -36                |
| 0 0 2  | 18                | 12                 | 12 0 6  | 32                | -25                | 12 0 12 | 36                | -38                | 17 1 1 | 37                | -37                | 23 1 3 | 19                | -18                |
| 2 0 2  | 54                | -33                | 14 0 6  | 68                | -70                | 10 0 12 | < 14              | -11                | 19 1 1 | 46                | -50                | 25 1 3 | 20                | -22                |
| 4 0 2  | 39                | 38                 | 16 0 6  | < 14              | -5                 | 8 0 12  | < 14              | -2                 | 21 1 1 | 36                | -36                | 27 1 3 | < 3               | -7                 |
| 6 0 2  | 107               | -98                | 18 0 6  | < 14              | 5                  | 6 0 12  | 32                | 36                 | 23 1 1 | 22                | -26                | 29 1 3 | < 2               | -10                |
| 8 0 2  | 18                | 8                  | 20 0 6  | 25                | 24                 | 4 0 12  | 36                | 33                 | 25 1 1 | < 4               | 3                  | 29 1 4 | < 4               | -4                 |
| 10 0 2 | 90                | 90                 | 22 0 6  | 43                | 34                 | 2 0 12  | 32                | 32                 | 27 1 1 | 4                 | 4                  | 27 1 4 | < 4               | 2                  |
| 12 0 2 | < 10              | 8                  | 24 0 6  | 25                | 19                 | 0 0 12  | 36                | 41                 | 29 1 1 | 12                | 14                 | 25 1 4 | < 5               | 0                  |
| 14 0 2 | 25                | 22                 | 30 0 8  | 10                | -21                | 2 0 12  | 29                | 22                 | 31 1 2 | < 2               | -11                | 23 1 4 | 41                | -42                |
| 16 0 2 | 43                | 41                 | 28 0 8  | < 10              | 16                 | 4 0 12  | < 10              | -2                 | 29 1 2 | 16                | -21                | 21 1 4 | 14                | -14                |
| 18 0 2 | 43                | 34                 | 26 0 8  | 18                | 18                 | 6 0 12  | 18                | -17                | 27 1 2 | 20                | 22                 | 19 1 4 | 22                | 21                 |
| 20 0 2 | 36                | 34                 | 24 0 8  | 22                | -21                | 8 0 12  | < 7               | -6                 | 25 1 2 | 28                | 29                 | 17 1 4 | 10                | 2                  |
| 22 0 2 | 43                | 42                 | 22 0 8  | 32                | -23                | 10 0 12 | 32                | -22                | 23 1 2 | 20                | 20                 | 15 1 4 | 30                | 4                  |
| 24 0 2 | < 14              | -2                 | 20 0 8  | 32                | -30                | 12 0 12 | 18                | -21                | 21 1 2 | 24                | 29                 | 13 1 4 | 30                | 27                 |
| 26 0 2 | 22                | -23                | 18 0 8  | < 14              | 11                 | 20 0 14 | 22                | -33                | 19 1 2 | 14                | 16                 | 11 1 4 | 19                | 17                 |
| 28 0 2 | 25                | -30                | 16 0 8  | < 14              | -14                | 18 0 14 | < 7               | -7                 | 17 1 2 | 8                 | -8                 | 9 1 4  | 3                 | 7                  |
| 30 0 2 | < 10              | 3                  | 14 0 8  | 36                | -38                | 16 0 14 | 25                | 51                 | 15 1 2 | 11                | -11                | 7 1 4  | 4                 | -1                 |
| 28 0 4 | 29                | -34                | 12 0 8  | 39                | 36                 | 14 0 14 | 18                | 14                 | 13 1 2 | 25                | 20                 | 5 1 4  | 123               | -118               |
| 26 0 4 | 29                | -30                | 10 0 8  | 61                | 64                 | 12 0 14 | 14                | 13                 | 11 1 2 | 5                 | -1                 | 3 1 4  | 131               | -135               |
| 24 0 4 | 29                | -22                | 8 0 8   | 57                | 51                 | 10 0 14 | 22                | 29                 | 9 1 2  | 46                | -35                | 1 1 4  | 125               | -131               |
| 22 0 4 | < 14              | 14                 | 6 0 8   | 107               | 114                | 8 0 14  | 10                | 10                 | 7 1 2  | 175               | 164                | 3 1 4  | 91                | 86                 |
| 20 0 4 | 43                | 46                 | 4 0 8   | 100               | 106                | 6 0 14  | 14                | -14                | 5 1 2  | 87                | 72                 | 5 1 4  | 42                | -43                |
| 18 0 4 | 54                | 59                 | 2 0 8   | 50                | -46                | 4 0 14  | 14                | -12                | 3 1 2  | 172               | -158               | 7 1 4  | 43                | 37                 |
| 16 0 4 | 93                | 103                | 0 0 8   | 61                | -61                | 2 0 14  | < 7               | -7                 | 1 1 2  | 52                | 48                 | 9 1 4  | 62                | 64                 |
| 14 0 4 | 50                | 55                 | 2 0 8   | 58                | -58                | 0 0 14  | < 7               | -13                | 3 1 2  | 92                | 83                 | 11 1 4 | 15                | 10                 |
| 12 0 4 | 46                | 40                 | 4 0 8   | 39                | -28                | 2 0 14  | 10                | -5                 | 5 1 2  | 73                | 65                 | 13 1 4 | 14                | -17                |
| 10 0 4 | 39                | 36                 | 6 0 8   | 65                | -61                | 4 0 14  | < 7               | -5                 | 7 1 2  | 29                | 20                 | 15 1 4 | 52                | -57                |
| 8 0 4  | 65                | -58                | 8 0 8   | 68                | -78                | 1 1 0   | 46                | 51                 | 9 1 2  | 18                | 22                 | 17 1 4 | 32                | -31                |
| 6 0 4  | 125               | -130               | 10 0 8  | 65                | 82                 | 3 1 0   | < 2               | 2                  | 11 2   | 74                | 74                 | 19 1 4 | 15                | -16                |
| 4 0 4  | 111               | -105               | 12 0 8  | 68                | 80                 | 5 1 0   | 30                | 25                 | 13 2   | 5                 | -10                | 21 1 4 | < 5               | -9                 |
| 2 0 4  | 25                | -22                | 14 0 8  | 35                | 31                 | 7 1 0   | 102               | -98                | 15 2   | 21                | -22                | 23 1 4 | 5                 | 1                  |
| 0 0 4  | 46                | -42                | 16 0 8  | 36                | 32                 | 9 1 0   | 63                | -58                | 17 2   | < 5               | 5                  | 25 1 4 | < 4               | -3                 |
| 4 0 4  | 100               | 103                | 20 0 8  | 14                | 11                 | 11 1 0  | 46                | -30                | 19 2   | 19                | -16                | 27 1 4 | < 2               | -5                 |
| 6 0 4  | 136               | 134                | 22 0 8  | 14                | -17                | 13 1 0  | 46                | -41                | 21 2   | 18                | -19                | 29 1 5 | 7                 | 13                 |
| 8 0 4  | 90                | 76                 | 28 0 10 | < 7               | -5                 | 17 1 0  | 7                 | -7                 | 23 2   | < 5               | 8                  | 29 1 5 | < 4               | 6                  |

Table 2 (Continued)

| <i>h</i> | <i>k</i> | 1 | <i>F</i> <sub>obs.</sub> | <i>F</i> <sub>calc.</sub> | <i>h</i> | <i>k</i> | 1 | <i>F</i> <sub>obs.</sub> | <i>F</i> <sub>calc.</sub> | <i>h</i> | <i>k</i> | 1  | <i>F</i> <sub>obs.</sub> | <i>F</i> <sub>calc.</sub> | <i>h</i> | <i>k</i> | 1  | <i>F</i> <sub>obs.</sub> | <i>F</i> <sub>calc.</sub> | <i>h</i> | <i>k</i> | 1  | <i>F</i> <sub>obs.</sub> | <i>F</i> <sub>calc.</sub> |      |
|----------|----------|---|--------------------------|---------------------------|----------|----------|---|--------------------------|---------------------------|----------|----------|----|--------------------------|---------------------------|----------|----------|----|--------------------------|---------------------------|----------|----------|----|--------------------------|---------------------------|------|
| 27       | 1        | 5 | < 4                      | - 6                       | 7        | 1        | 6 | 37                       | 32                        | 11       | 1        | 8  | 7                        | 2                         | 17       | 1        | 10 | 17                       | - 12                      | 9        | 1        | 12 | 15                       | - 10                      |      |
| 25       | 1        | 5 | 16                       | 15                        | 9        | 1        | 6 | 51                       | 61                        | 9        | 1        | 8  | 20                       | 19                        | 13       | 1        | 10 | 5                        | 8                         | 7        | 1        | 12 | < 5                      | - 7                       |      |
| 23       | 1        | 5 | 15                       | - 16                      | 11       | 1        | 6 | 22                       | - 25                      | 7        | 1        | 8  | 32                       | 37                        | 13       | 1        | 10 | 10                       | 7                         | 5        | 1        | 12 | 4                        | - 2                       |      |
| 21       | 1        | 5 | 62                       | - 62                      | 13       | 1        | 6 | 9                        | - 12                      | 5        | 1        | 8  | 16                       | 14                        | 11       | 1        | 10 | 27                       | 30                        | 3        | 1        | 12 | 7                        | 8                         |      |
| 19       | 1        | 5 | 39                       | - 34                      | 15       | 1        | 6 | 28                       | 37                        | 3        | 1        | 8  | 28                       | - 29                      | 9        | 1        | 10 | 26                       | 27                        | 1        | 1        | 12 | 9                        | 9                         |      |
| 17       | 1        | 5 | 35                       | - 41                      | 17       | 1        | 6 | 16                       | 20                        | 1        | 1        | 8  | 22                       | - 19                      | 7        | 1        | 10 | 11                       | 11                        | 1        | 1        | 12 | 6                        | 9                         |      |
| 15       | 1        | 5 | < 4                      | - 2                       | 19       | 1        | 6 | < 4                      | 4                         | 1        | 1        | 8  | 23                       | - 18                      | 5        | 1        | 10 | < 5                      | - 2                       | 3        | 1        | 12 | 19                       | 17                        |      |
| 13       | 1        | 5 | < 4                      | 4                         | 21       | 1        | 6 | < 4                      | - 6                       | 3        | 1        | 8  | 48                       | - 51                      | 3        | 1        | 10 | 18                       | 16                        | 5        | 1        | 12 | 4                        | 2                         |      |
| 11       | 1        | 5 | 35                       | 32                        | 23       | 1        | 6 | < 4                      | - 1                       | 5        | 1        | 8  | 28                       | - 25                      | 1        | 1        | 10 | 18                       | 22                        | 7        | 1        | 12 | 9                        | - 9                       |      |
| 9        | 1        | 5 | 155                      | 154                       | 25       | 1        | 6 | < 2                      | - 3                       | 7        | 1        | 8  | 25                       | - 22                      | 1        | 1        | 10 | < 5                      | 1                         | 9        | 1        | 12 | 24                       | - 28                      |      |
| 7        | 1        | 5 | 96                       | 94                        | 29       | 1        | 7 | 11                       | 11                        | 9        | 1        | 8  | 7                        | - 7                       | 3        | 1        | 10 | 25                       | - 26                      | 11       | 1        | 12 | 21                       | - 24                      |      |
| 5        | 1        | 5 | 59                       | 57                        | 27       | 1        | 7 | 26                       | 29                        | 11       | 1        | 8  | 12                       | 8                         | 5        | 1        | 10 | < 5                      | 9                         | 21       | 1        | 13 | 11                       | 12                        |      |
| 3        | 1        | 5 | 23                       | 14                        | 25       | 1        | 7 | 12                       | 9                         | 13       | 1        | 8  | < 5                      | 4                         | 7        | 1        | 10 | 26                       | 27                        | 19       | 1        | 13 | 13                       | 18                        |      |
| 1        | 1        | 5 | 70                       | - 73                      | 23       | 1        | 7 | < 5                      | 4                         | 15       | 1        | 8  | 20                       | 23                        | 9        | 1        | 10 | 14                       | - 19                      | 17       | 1        | 13 | 7                        | 6                         |      |
| 1        | 1        | 5 | 117                      | - 121                     | 21       | 1        | 7 | 22                       | - 19                      | 17       | 1        | 8  | < 4                      | 1                         | 11       | 1        | 10 | < 4                      | - 8                       | 15       | 1        | 13 | 20                       | 24                        |      |
| 3        | 1        | 5 | 91                       | - 84                      | 19       | 1        | 7 | 36                       | - 38                      | 19       | 1        | 8  | < 4                      | - 4                       | 13       | 1        | 10 | < 4                      | 0                         | 13       | 1        | 13 | 25                       | 29                        |      |
| 5        | 1        | 5 | 48                       | - 44                      | 17       | 1        | 7 | 28                       | - 32                      | 21       | 1        | 8  | < 3                      | 1                         | 15       | 1        | 10 | < 4                      | 6                         | 11       | 1        | 13 | 7                        | - 10                      |      |
| 7        | 1        | 5 | 12                       | - 11                      | 15       | 1        | 7 | 49                       | - 56                      | 27       | 1        | 9  | 14                       | 18                        | 17       | 1        | 10 | 12                       | 10                        | 9        | 1        | 13 | 19                       | - 12                      |      |
| 9        | 1        | 5 | 13                       | 10                        | 13       | 1        | 7 | 39                       | - 35                      | 25       | 1        | 9  | 26                       | 29                        | 25       | 1        | 11 | 13                       | 12                        | 19       | 7        | 1  | 13                       | 23                        | - 30 |
| 11       | 1        | 5 | 33                       | 30                        | 11       | 1        | 7 | < 4                      | - 2                       | 23       | 1        | 9  | 23                       | 26                        | 23       | 1        | 11 | 17                       | 19                        | 5        | 1        | 13 | 22                       | - 24                      |      |
| 13       | 1        | 5 | 70                       | 78                        | 9        | 1        | 7 | 48                       | 43                        | 21       | 1        | 9  | 21                       | 23                        | 21       | 1        | 11 | 15                       | 15                        | 14       | 3        | 1  | 13                       | 20                        | - 19 |
| 15       | 1        | 5 | 29                       | 25                        | 7        | 1        | 7 | 74                       | 69                        | 19       | 1        | 9  | < 5                      | - 1                       | 19       | 1        | 11 | 14                       | 11                        | 1        | 1        | 13 | 22                       | - 26                      |      |
| 17       | 1        | 5 | 13                       | - 10                      | 5        | 1        | 7 | 64                       | 56                        | 17       | 1        | 9  | 35                       | - 36                      | 17       | 1        | 11 | 9                        | 8                         | 1        | 1        | 13 | 11                       | 12                        |      |
| 19       | 1        | 5 | 18                       | 22                        | 3        | 1        | 7 | 32                       | 31                        | 15       | 1        | 9  | 50                       | - 50                      | 15       | 1        | 11 | 22                       | - 18                      | 3        | 1        | 13 | 21                       | 21                        |      |
| 21       | 1        | 5 | < 4                      | 4                         | 1        | 1        | 7 | 16                       | 17                        | 13       | 1        | 9  | 44                       | - 45                      | 13       | 1        | 11 | 34                       | - 34                      | 5        | 1        | 13 | 21                       | 21                        |      |
| 23       | 1        | 5 | < 4                      | 1                         | 1        | 1        | 7 | 11                       | 12                        | 11       | 1        | 9  | 36                       | - 38                      | 11       | 1        | 11 | < 5                      | 10                        | 7        | 1        | 13 | 23                       | 26                        |      |
| 25       | 1        | 5 | 15                       | - 16                      | 3        | 1        | 7 | 45                       | - 36                      | 9        | 1        | 9  | 9                        | - 8                       | 9        | 1        | 11 | 20                       | - 17                      | 9        | 1        | 13 | < 2                      | 14                        |      |
| 27       | 1        | 5 | < 8                      | - 4                       | 5        | 1        | 7 | 46                       | - 38                      | 7        | 1        | 9  | 32                       | 38                        | 7        | 1        | 11 | 43                       | - 43                      | 17       | 1        | 14 | < 3                      | 6                         |      |
| 29       | 1        | 5 | < 4                      | 10                        | 7        | 1        | 7 | 49                       | - 47                      | 5        | 1        | 9  | 20                       | 16                        | 5        | 1        | 11 | 14                       | - 14                      | 15       | 1        | 14 | 7                        | - 11                      |      |
| 31       | 1        | 5 | 16                       | - 16                      | 9        | 1        | 7 | 27                       | - 30                      | 3        | 1        | 9  | 40                       | 41                        | 3        | 1        | 11 | < 5                      | - 5                       | 13       | 1        | 14 | < 3                      | - 6                       |      |
| 33       | 1        | 5 | 21                       | - 22                      | 11       | 1        | 7 | < 5                      | - 4                       | 1        | 1        | 9  | 42                       | 42                        | 1        | 1        | 11 | 25                       | 24                        | 11       | 1        | 14 | < 4                      | - 6                       |      |
| 35       | 1        | 5 | < 5                      | 1                         | 13       | 1        | 7 | 22                       | - 25                      | 1        | 1        | 9  | 30                       | 30                        | 1        | 1        | 11 | < 5                      | 1                         | 9        | 1        | 14 | < 4                      | 2                         |      |
| 37       | 1        | 5 | 7                        | 6                         | 15       | 1        | 7 | 6                        | - 6                       | 3        | 1        | 9  | 19                       | 22                        | 3        | 1        | 11 | 13                       | 13                        | 7        | 1        | 14 | 5                        | - 8                       |      |
| 39       | 1        | 5 | 10                       | 12                        | 17       | 1        | 7 | 17                       | 16                        | 5        | 1        | 9  | 27                       | - 28                      | 5        | 1        | 11 | 46                       | 54                        | 5        | 1        | 14 | 4                        | - 2                       |      |
| 41       | 1        | 5 | < 5                      | 3                         | 19       | 1        | 7 | 24                       | 23                        | 7        | 1        | 9  | 6                        | - 5                       | 7        | 1        | 11 | 19                       | 18                        | 3        | 1        | 14 | 10                       | 14                        |      |
| 43       | 1        | 5 | 44                       | 45                        | 21       | 1        | 7 | 26                       | 26                        | 9        | 1        | 9  | 8                        | - 6                       | 9        | 1        | 11 | < 4                      | - 2                       | 1        | 1        | 14 | 12                       | 12                        |      |
| 45       | 1        | 5 | 69                       | 67                        | 23       | 1        | 7 | < 3                      | 6                         | 11       | 1        | 9  | 28                       | - 32                      | 11       | 1        | 11 | 12                       | - 10                      | 1        | 1        | 14 | 9                        | 7                         |      |
| 47       | 1        | 5 | 22                       | 16                        | 29       | 1        | 8 | 9                        | 12                        | 13       | 1        | 9  | 27                       | - 25                      | 13       | 1        | 11 | 18                       | - 18                      | 3        | 1        | 14 | 10                       | 12                        |      |
| 49       | 1        | 5 | < 4                      | - 6                       | 27       | 1        | 8 | 9                        | 13                        | 15       | 1        | 9  | 17                       | - 17                      | 15       | 1        | 11 | < 2                      | - 21                      | 11       | 1        | 15 | < 2                      | 12                        |      |
| 51       | 1        | 5 | 20                       | 18                        | 25       | 1        | 8 | 17                       | - 22                      | 17       | 1        | 9  | 9                        | 6                         | 23       | 1        | 12 | 4                        | 3                         | 9        | 1        | 15 | 8                        | - 2                       |      |
| 53       | 1        | 5 | 26                       | - 18                      | 23       | 1        | 8 | 14                       | - 10                      | 19       | 1        | 9  | 9                        | 9                         | 21       | 1        | 12 | 7                        | - 8                       | 7        | 1        | 15 | < 2                      | 1                         |      |
| 55       | 1        | 5 | 54                       | - 56                      | 21       | 1        | 8 | 15                       | - 13                      | 27       | 1        | 10 | < 3                      | 6                         | 19       | 1        | 12 | 10                       | - 10                      | 5        | 1        | 15 | < 2                      | - 12                      |      |
| 57       | 1        | 5 | 48                       | 43                        | 19       | 1        | 8 | 17                       | - 22                      | 25       | 1        | 10 | < 4                      | - 2                       | 17       | 1        | 12 | < 4                      | - 3                       | 3        | 1        | 15 | 8                        | - 2                       |      |
| 59       | 1        | 5 | 23                       | 27                        | 17       | 1        | 8 | 20                       | - 23                      | 23       | 1        | 10 | 8                        | 4                         | 15       | 1        | 12 | 11                       | 18                        |          |          |    |                          |                           |      |
| 61       | 1        | 5 | 12                       | - 8                       | 15       | 1        | 8 | 22                       | - 22                      | 21       | 1        | 10 | < 4                      | 4                         | 13       | 1        | 12 | 19                       | - 22                      |          |          |    |                          |                           |      |
| 63       | 1        | 5 | < 4                      | - 2                       | 13       | 1        | 8 | < 5                      | 7                         | 19       | 1        | 10 | 32                       | - 38                      | 11       | 1        | 12 | 34                       | - 34                      |          |          |    |                          |                           |      |

Approximate *y* coordinates could be allocated to the light atoms on the basis of this packing arrangement, and these were refined by least-squares from the *hkl* data. The *R* value was reduced from 0.17 to 0.12 in three cycles. The final atomic coordinates appear in Table 1; the final overall temperature factor was 2.4 Å<sup>2</sup> for both the *h0l* and *h1l* data. Observed and calculated structure factors are given in Table 2.

### Accuracy

The refinement of the *y* atomic coordinates by means of first-layer data only cannot be regarded as entirely satisfactory; but when there is no reasonable second projection available, and when con-

siderable accuracy—such as that obtainable from a complete three-dimensional study—is not considered necessary, the expedient of a single upper-layer has been resorted to with adequate success on several occasions in the past (e.g. CLEWS and COCHRAN, 1949; WHITE and CLEWS, 1956; FRIDRICHSONS and MATHIESON, 1955; COCHRAN and DYER, 1952).

The standard deviations of the  $x$  and  $z$  atomic coordinates were calculated from the final [010] least-squares output by means of the usual formula:

$$\sigma(\eta) = \left[ \frac{\sum (\Delta F)^2}{(m-s) \sum \left( \frac{\partial F}{\partial \eta} \right)^2} \right]^{1/2},$$

where  $m$  = the number of observed terms and  $s$  = the number of variable parameters.

It was not possible to obtain  $\sigma(y)$  by this method, but approximate values were obtained from the root-mean-square displacement of carbon atoms from the benzene-ring plane (SUTOR, 1958; MASLEN *et al.*, 1958). The standard deviations of the atomic coordinates are given in Table 3. The bond lengths and angles, together with their

Table 3. *Standard deviations*

---

From the (010) least-squares output:

$$\begin{aligned} \sigma(x) = \sigma(z) &= 0.005 \text{ \AA for K} \\ &= 0.018 \text{ \AA for N} \\ &= 0.023 \text{ \AA for C} \\ &= 0.015 \text{ \AA for O} \\ &= 0.000 \text{ \AA for water, since the water} \\ &\quad \text{oxygens are located on diads.} \end{aligned}$$

From the r.m.s. deviation of carbon atoms from the best ring plane:

$$\begin{aligned} \sigma(y) &= 0.009 \text{ \AA for K} \\ &= 0.033 \text{ \AA for N} \\ &= 0.042 \text{ \AA for C} \\ &= 0.027 \text{ \AA for O} \end{aligned}$$

standard deviations, were calculated on the Standard Telephones, Computer ZEBRA by means of a program written by the author and Mr. W. F. B. JONES. The intermolecular contacts were calculated by means of a program written by Dr. D. ROGERS for the same computer.



Table 4

*a. Bond lengths and angles within the residue.* (See Fig. 2 for the numbering arrangement)

---

| <i>Lengths</i>  |                                       |
|---|---------------------------------------|
| $O_1-C_1 = 1.26 \pm 0.03 \text{ \AA}$                           | $C_2-C_3 = 1.42 \pm 0.04 \text{ \AA}$ |
| $O_2-N = 1.26 \pm 0.03 \text{ \AA}$                             | $C_3-C_4 = 1.40 \pm 0.04 \text{ \AA}$ |
| $N-O_3 = 1.17 \pm 0.03 \text{ \AA}$                             | $C_4-C_5 = 1.29 \pm 0.05 \text{ \AA}$ |
| $N-C_2 = 1.39 \pm 0.04 \text{ \AA}$                             | $C_5-C_6 = 1.38 \pm 0.04 \text{ \AA}$ |
| $C_1-C_2 = 1.46 \pm 0.05 \text{ \AA}$                           | $C_6-C_7 = 1.43 \pm 0.04 \text{ \AA}$ |
| Short non-bonded distance $O_1-O_2 = 2.64 \pm 0.03 \text{ \AA}$ |                                       |

*Angles*

|                                 |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|
| $O_1-C_1-C_2 = 126 \pm 2^\circ$ | $C_4-C_5-C_6 = 122 \pm 3^\circ$ |
| $C_2-C_1-C_6 = 113 \pm 2^\circ$ | $C_5-C_6-C_7 = 123 \pm 3^\circ$ |
| $O_1-C_1-C_6 = 121 \pm 3^\circ$ | $C_1-C_2-N = 122 \pm 2^\circ$   |
| $C_1-C_2-C_3 = 122 \pm 2^\circ$ | $N-C_2-C_3 = 116 \pm 3^\circ$   |
| $C_2-C_3-C_4 = 118 \pm 3^\circ$ | $C_3-N-O_3 = 120 \pm 2^\circ$   |
| $C_3-C_4-C_5 = 122 \pm 2^\circ$ | $O_2-N-C_2 = 118 \pm 2^\circ$   |
| $O_2-N-O_3 = 122 \pm 2^\circ$   |                                 |

*b. Potassium-ion coordination distances* (see Fig. 5)

|   |   |
|---|---|
| $K(B)-O_1(B) = 2.82 \pm 0.02 \text{ \AA}$ | $K(B)-O_1(C) = 2.71 \pm 0.02 \text{ \AA}$ |
| $K(B)-O_2(B) = 2.87 \pm 0.03 \text{ \AA}$ | $K(B)-O_2(C) = 2.82 \pm 0.02 \text{ \AA}$ |
| $K(B)-O_2(D) = 2.84 \pm 0.03 \text{ \AA}$ | $K(B)-W(F) = 2.69 \pm 0.02 \text{ \AA}$   |
| $K(B)-O_3(D) = 2.94 \pm 0.02 \text{ \AA}$ |   |

*c. Geometry of the hydrogen bond and coordination about the water molecules*

Hydrogen-bond length,  $O_1-W = 2.76 \pm 0.03 \text{ \AA}$ . The angle between a pair of concurrent hydrogen bonds,  $\angle O_1-W-O_1 = 87.1 \pm 0.8^\circ$ .

*d. Relationship between the systems A, B, C, D, E, F, and H*

The coordinates of the atoms comprising the system *A* are given in Table 1. The coordinates of corresponding atoms in the systems *B-H* may be found from Table 1 by applying the following transformations:

$$\begin{array}{ll}
 B(x, -y, z + \frac{1}{2}), & E(-x, -y, -z), \\
 C(-x, y, -z), & F(x, 1 + y, z), \\
 D(x, 1 - y, z + \frac{1}{2}), & H(-x, 1 + y, \frac{1}{2} - z).
 \end{array}$$

The standard deviations of the bonds and angles are shown in Table 4.

### Description of the structure

The structure comprises double layers parallel to (100), as shown in Figs. 3 and 4, in which one double layer is shown bounded by the planes  $x = \pm a/4$ . The forces between adjacent double layers are

wholly van der Waals in character, which accounts for the pronounced cleavage along (100). Each double layer comprises two identical sub-layers shown on either side of the plane  $x = 0$ . The three units which make up the structure—the potassium ion  $K^+$ , the water molecule  $W$  and the *o*-nitrophenol residue (the numbering scheme of which is shown in Fig. 2)—are linked together by means of a complex system of hydrogen and electrostatic bonds. Each potassium ion is coordinated

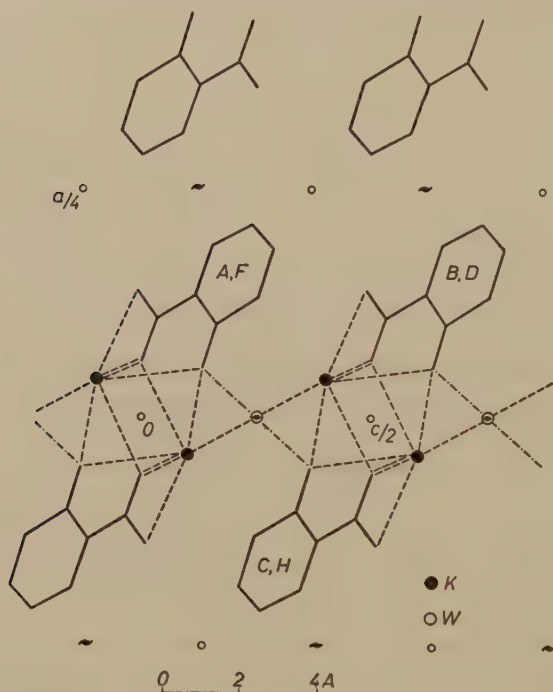


Fig. 3. The structure viewed down the  $b$  axis. Broken lines indicate electrostatic contacts and dot-dash lines indicate hydrogen bonds. The molecules are lettered to correspond to Fig. 4

by seven oxygen atoms (see Figs. 3, 4 and 5), a number found previously in potassium benzyl-penicillin (CROWFOOT *et al.*, 1949) and the potassium salt of hydrogen fumarate (GUPTA, 1956). The coordination contacts of each potassium ion involve three separate residues (two contacts to each) and one water molecule. The distances, which are shown in Table 4, (part  $b$ ) are all within the limits found in previous work (GUPTA, 1956; JEFFREY and JONES, 1956; SUTOR *et al.*, 1954) and no symmetry is apparent in the coordination system. Each  $O_1$

oxygen is linked with two potassium ions, each  $O_2$  with three potassiums, and each water molecule with a pair of potassium ions related by the two-fold axis on which the water is situated. The distance between each water oxygen and its two adjacent  $O_1$  oxygen atoms (see Fig.3) is found to be 2.76 Å and the angle  $O_1-W-O_1$  is found to be  $87.1^\circ$ . It is evident, therefore, that the water molecules

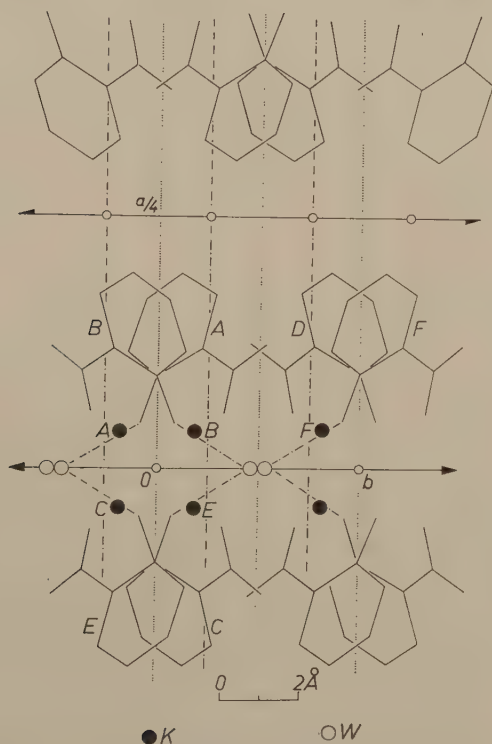


Fig.4. The structure viewed down the  $c$  axis. Dot-dash lines show hydrogen bonds. The electrostatic contacts are omitted to avoid confusion, but are shown in Fig.5

link together pairs of residues by means of hydrogen bonds. The arrangement of pairs of oxygen atoms and potassium ions about each water molecule is roughly tetrahedral, the scheme being rather similar to that in sodium sesquicarbonate dihydrate (BROWN *et al.*, 1949). The forces in a double layer act substantially in all directions, and the linkages between the structural components repeat throughout an infinite plane parallel to  $x = 0$ .

The *o*-nitrophenol residue is planar within the accuracy of the structure determination, the best least-squares plane, with reference to the orthogonal axes *a*, *b*, *c*\* being:

$$0.5628 X - 0.6132 Y - 0.5544 Z = 0.3518.$$

The bond lengths and angles within the residue are given in Table 4. The closest  $K^+ - K^+$  contacts is 3.62 Å and the closest approaches between potassium ions and carbon atoms are:

$$K - C_6 = 3.22 \text{ Å},$$

$$K - C_1 = 3.32 \text{ Å},$$

$$K - C_5 = 3.89 \text{ Å}.$$

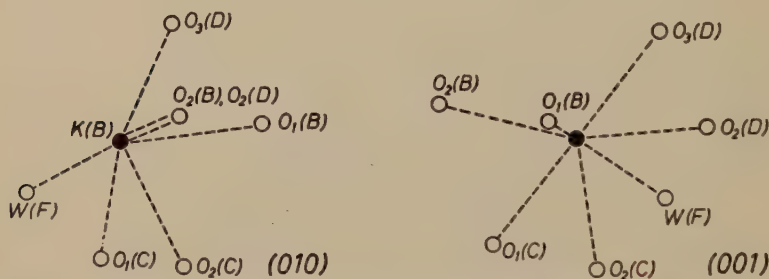


Fig. 5. The coordination arrangement about  $K_B$  viewed down the *b* and *c* axes

Apart from the  $K^+ - O$  coordination contacts, the shortest  $K^+ - O$  approach is 3.49 Å, whilst the shortest  $K^+ - N$  distance is 3.22 Å. The non-bonded  $O_1 - O_2$  intramolecular distance is 2.64 Å, and the closest intermolecular approach between non-bonded oxygen atoms is 3.44 Å.

### Discussion

The hydrogen bonding and coordination about the potassium ion are both reasonable and in full conformity with previous work on similar structures. That the phenolic oxygen should have taken part in the hydrogen bond is not surprising, since this atom lost its associated proton in forming the salt, and would therefore tend to be more proton-attracting than the nitro oxygens, which were also presumably capable of forming hydrogen bonds.

The *o*-nitrophenol residue has retained its planar configuration on forming the salt, despite the loss of the proton responsible for the chelate-ring formation. Thus we have a short (2.64 Å) distance between two non-bonded oxygen atoms; furthermore, there must presumably



be some electrostatic repulsion between these atoms since they are both coordinated by the potassium ion and must therefore carry some excess negative charge. There are several examples in the literature of similar short non-bonded distances; JEFFREY and PARRY (1952) have discussed the short O—O distance of 2.65 Å in oxalic acid, which they seek to explain in terms of significant electrostatic attraction. Di-potassium nitroacetate (SUTOR *et al.*, 1954) and the di-potassium salt of methylene-*bis*-nitrosohydroxylamine (BRYDEN, 1959) both have short non-bonded O—O distances, but also show some evidence of steric repulsion. On the other hand, there have been several instances of substituent groups rotating out of the residual plane to overcome steric hindrance, among these are *N*-picryl-*p*-iodoaniline (GRISON, 1949), and 9-nitroanthracene and 9,10-dinitroanthracene (TROTTER, 1959).

However, in the present case the C—N bond (1.39 Å) is rather shorter than the normal single bond (1.45 Å); this suggests that it possesses some double-bond character. This may be responsible for retaining the nitro group in the ring plane, though some rotation is apparently consistent with weak conjugation [e.g. benzamide (PENFOLD and WHITE, 1959)].

CANNON (1958) has suggested an interesting explanation for short non-bonded distances between electronegative atoms in terms of LIPPINCOTT's (1955) one-dimensional model of the hydrogen bond. In this, one of the terms contributing to the total potential is an attraction between X and Y in X—H...Y. CANNON suggests that this attractive term might persist even in the absence of the hydrogen atom. The only example cited by CANNON in support of this idea was oxalic acid, but it would seem that the present structure—in so far as it originally contained a hydrogen bond at the point in question—provides a more pertinent example.

In conclusion, it is perhaps noteworthy that the salicylic acid radical is substantially identical in both the acid (COCHRAN, 1953) and two of its salts (KLUG *et al.*, 1958; DOWNIE and SPEAKMAN, 1954); though, in these cases, the hydrogen atom responsible for the internal hydrogen bond is retained.

The author wishes to acknowledge his indebtedness to Dr. D. ROGERS for his help and guidance, to Professor A. J. C. WILSON for his encouragement and for the use of apparatus purchased with a Royal Society grant, and to the British Nylon Spinners Ltd. for

financial assistance. The author also wishes to express his thanks to Mr. B. W. DELF for providing accurate lattice parameters from powder photographs.

### Bibliography

- C. J. BROWN, H. S. PEISER and A. TURNER-JONES (1949), The crystal structure of sodium sesquicarbonate. *Acta Crystallogr.* **2**, 167—174.
- J. H. BRYDEN (1959), The crystal structure of the dipotassium salt of methylene-bis-nitrosohydroxylamine,  $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2\text{K})_2$ . *Acta Crystallogr.* **12**, 581—585.
- C. G. CANNON (1958), The nature of hydrogen bonding. A review of published work and discussion. *Spectrochim. Acta* **10**, 341—368.
- C. J. B. CLEWS and W. COCHRAN (1949), The structures of pyrimidines and purines. III. An x-ray investigation of hydrogen bonding in aminopyrimidines. *Acta Crystallogr.* **2**, 46—57.
- W. COCHRAN (1953), The crystal and molecular structure of salicylic acid. *Acta Crystallogr.* **6**, 260—268.
- W. COCHRAN and H. B. DYER (1952), Some practical applications of generalized crystal-structure projections. *Acta Crystallogr.* **5**, 634—636.
- D. CROWFOOT, C. W. BUNN, B. W. ROGERS-LOW and A. TURNER-JONES (1949), The chemistry of penicillin. Princeton University Press.
- T. C. DOWNIE and J. C. SPEAKMAN (1954), The crystal structures of the acid salts of some monobasic acids. Part IV. Ammonium hydrogen disalicylate hydrate. *J. Chem. Soc.*, 787—793.
- J. FRIEDRICHSONS and A. L. MATHIESON (1955), A direct determination of molecular structure: DL-isocryptopleurine methiodide. *Acta Crystallogr.* **8**, 761—772.
- E. GRISON (1949), Structure cristalline des trois variétés polymorphiques de la N-picryl-p-iodaniline. *Acta Crystallogr.* **2**, 410—417.
- P. GROTH (1912), *Chemische Krystallographie*, **4**, 106. Springer, Berlin.
- P. GUPTA (1956), The crystal structures of potassium and rubidium hydrogen fumarates. *Acta Crystallogr.* **9**, 263—265.
- E. R. HOWELLS, D. C. PHILLIPS and D. ROGERS (1950), The probability distribution of x-ray intensities. II. Experimental investigation and the x-ray detection of centres of symmetry. *Acta Crystallogr.* **3**, 210—214.
- G. A. JEFFREY and D. W. JONES (1956), The crystal structure of potassium aminedisulphonate. *Acta Crystallogr.* **9**, 283—289.
- G. A. JEFFREY and G. S. PARRY (1952), Evidence for intermolecular attraction between hydroxyl and carbonyl oxygen atoms. *Nature [London]* **169**, 1105.
- H. P. KLUG, L. F. ALEXANDER and G. G. SUMNER (1958), The crystal structure of zinc salicylate dihydrate. *Acta Crystallogr.* **11**, 41—46.
- E. R. LIPPINCOTT and R. SCHROEDER (1955), One-dimensional model of the hydrogen-bond. *J. Chem. Physics* **23**, 1099—1106.
- E. N. MASLEN, D. E. JUKES and C. J. B. CLEWS (1958), The crystal and molecular structure of 2:5-diamino-4-mercapto-6-methylpyrimidine. *Acta Crystallogr.* **11**, 115—121.

- B. R. PENFOLD and J. C. B. WHITE (1959), The crystal and molecular structure of benzamide. *Acta Crystallogr.* **12**, 130—135.
- D. J. SUTOR, F. J. LLEWELLYN and H. S. MASLEN (1954), The crystal structure of dipotassium nitroacetate. *Acta Crystallogr.* **7**, 145—152.
- D. J. SUTOR (1958), The structures of pyrimidines and purines. VII. The crystal structure of caffeine. *Acta Crystallogr.* **11**, 453—458.
- J. TROTTER (1959), The crystal structures of some anthracene derivatives. IV. 9:10-dinitroanthracene. V. 9-nitroanthracene. *Acta Crystallogr.* **12**, 232—236 and 237—242.
- N. E. WHITE and C. J. B. CLEWS (1956), The crystal and molecular structure of 4,5-diamino-2-chloropyrimidine. *Acta Crystallogr.* **9**, 586—593.
- A. J. C. WILSON (1942), Determination of absolute from relative x-ray intensity data. *Nature [London]* **150**, 152.

## Kurze Originalmitteilungen

## X-ray diffraction intensities for haggite and doloresite\*

By HOWARD T. EVANS, JR.

U. S. Geological Survey, Washington, D. C.

(Received March 25, 1961)

Recently, a description was published by EVANS and MROSE<sup>1</sup> of the crystal-structure analysis and crystal chemical study of the vanadium-oxide minerals haggite and doloresite. For editorial reasons, the original diffraction intensity data were omitted from that paper. Further consideration of the matter has led the author to believe that these data should be published, especially considering the absence of any chemical analyses, since they form the basis on which the chemical compositions of the new minerals were established. It seems worthwhile, therefore, to reproduce them in this short note.

Table 1. *h0l* structure factors for haggite

| <i>h</i> 0 1 | <i>F</i> <sub>o</sub> | <i>F</i> <sub>c</sub> | <i>h</i> 0 1 | <i>F</i> <sub>o</sub> | <i>F</i> <sub>c</sub> | <i>h</i> 0 1 | <i>F</i> <sub>o</sub> | <i>F</i> <sub>c</sub> | <i>h</i> 0 1 | <i>F</i> <sub>o</sub> | <i>F</i> <sub>c</sub> | <i>h</i> 0 1 | <i>F</i> <sub>o</sub> | <i>F</i> <sub>c</sub> |
|--------------|-----------------------|-----------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 2 0 0        | -15                   | 17                    | 8 0 1        | 37                    | 62                    | 14 0 2       | 2                     |                       | 8 0 3        | 7                     | *                     | 12 0 4       | 7                     | 6                     |
| 4 0 0        | -61                   | *                     | 14 0 1       | 29                    | 32                    | 20 0 2       | 39                    | 33                    | 16 0 3       | 6                     | 6                     | 0 0 5        | 9                     | *                     |
| 6 0 0        | 25                    | 26                    | 20 0 1       | -72                   | *                     | 26 0 2       | -13                   | 10                    | 22 0 3       | -10                   | 8                     | 2 0 5        | -1                    | 3                     |
| 8 0 0        | 27                    | 29                    | 26 0 1       | -5                    | 7                     | 32 0 2       | -14                   | 11                    | 28 0 3       | 0                     |                       | 4 0 5        | 6                     | 9                     |
| 10 0 0       | -4                    | 3                     | 32 0 1       | 21                    | 18                    | 38 0 2       | 14                    | 11                    | 0 0 4        | -25                   | 25                    | 6 0 5        | 1                     |                       |
| 12 0 0       | -9                    | 8                     | 38 0 1       | -2                    |                       | 44 0 2       | 4                     | 3                     | 2 0 4        | 18                    | 21                    | 8 0 5        | -5                    | 7                     |
| 14 0 0       | 7                     | 5                     | 44 0 1       | -9                    | 7                     | 0 0 3        | 9                     | 11                    | 4 0 4        | 11                    | 15                    | 10 0 5       | -13                   | 17                    |
| 0 0 1        | -68                   | 57                    | 0 0 2        | 15                    | 14                    | 2 0 3        | -45                   | *                     | 6 0 4        | -8                    | *                     | 12 0 5       | 8                     | 10                    |
| 2 0 1        | -33                   | 33                    | 2 0 2        | 30                    | 27                    | 4 0 3        | -1                    | 3                     | 8 0 4        | -3                    | 3                     | 14 0 5       | 4                     | 6                     |
| 4 0 1        | 8                     | 8                     | 4 0 2        | -10                   | 13                    | 6 0 3        | 24                    | 25                    | 10 0 4       | 5                     |                       | 16 0 5       | -3                    | 8                     |
| 6 0 1        | 9                     | 9                     | 6 0 2        | -18                   | 21                    | 8 0 3        | -8                    | 9                     | 12 0 4       | -7                    | 7                     | 0 0 6        | -3                    | 3                     |
| 8 0 1        | -22                   | 25                    | 8 0 2        | 25                    | *                     | 10 0 3       | -10                   | 9                     | 14 0 4       | 26                    | *                     | 2 0 6        | -2                    |                       |
| 10 0 1       | -1                    | 3                     | 10 0 2       | 5                     | 6                     | 12 0 3       | 20                    | 20                    | 16 0 4       | 2                     | 3                     | 4 0 6        | 3                     | 4                     |
| 12 0 1       | 10                    | 10                    | 12 0 2       | -8                    | 9                     | 14 0 3       | -11                   | 9                     | 18 0 4       | -11                   | 10                    | 6 0 6        | 3                     | 5                     |
| 14 0 1       | -6                    | 5                     | 14 0 2       | -7                    | *                     | 16 0 3       | -19                   | 15                    | 20 0 4       | 0                     |                       |              |                       |                       |

Table 1 lists the data for haggite,  $V_2O_3 \cdot V_2O_4 \cdot 3H_2O$ , and Table 2 those for the compound designated "phase B",  $V_2O_3 \cdot 2V_2O_4 \cdot 5H_2O$ . It will be recalled that the two sets of data were measured from the same x-ray pattern, made from a crystal which was actually an intergrowth of the two monoclinic phases. Certain reflections in the two lattices overlap, thus preventing their accurate measurement, and these are indicated in the tables with an asterisk.

Table 3 lists the intensity data for doloresite,  $3V_2O_4 \cdot 4H_2O$ . This crystal is always twinned on a fine scale on the monoclinic (100) plane, so that each

<sup>1</sup> H. T. EVANS, JR. and M. E. MROSE, A crystal chemical study of the vanadium oxide minerals haggite and doloresite. *Am. Mineral.* **45** (1960) 1144–1166.

\* Publication authorized by the Director, U. S. Geological Survey.



Table 2.  $h0l$  structure factors for phase B

| $h0l$ | $F_c$ | $F_o$ | $h0l$ | $F_c$ | $F_o$ | $h0l$ | $F_c$ | $F_o$ | $h0l$ | $F_c$ | $F_o$ | $h0l$ | $F_c$ | $F_o$ |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 200   | -12   |       | 1801  | 29    | 25    | 1202  | 41    | *     | 803   | -50   | 48    | 1004  | 10    |       |
| 400   | 21    | 16    | 2001  | 4     | 10    | 1402  | 16    | 16    | 1003  | 8     |       | 204   | 45    | 56    |
| 600   | 101   | *     | 2201  | 58    | 33    | 1602  | -5    | 10    | 1203  | -14   | 14    | 404   | 17    | *     |
| 800   | -30   | 25    | 2401  | -84   | 90    | 1802  | 26    | 21    | 1403  | -24   | 25    | 604   | -10   |       |
| 1000  | 36    | 35    | 2601  | -57   | 67    | 2002  | -15   | 18    | 203   | -13   | 16    | 804   | 48    | 24    |
| 1200  | 46    | 51    | 2801  | 20    | 18    | 2202  | 25    | *     | 203   | -38   | 40    | 1004  | 0     |       |
| 1400  | -18   | 21    | 3001  | -112  | *     | 2402  | 14    | 9     | 203   | 15    | 10    | 1204  | -3    |       |
| 1600  | 13    | 12    | 3201  | -11   | 12    | 2602  | 7     |       | 203   | -19   | 12    | 1404  | 23    | 10    |
| 1800  | 25    | 25    | 3401  | 5     |       | 2802  | 70    | 60    | 203   | -33   | 26    | 1604  | -2    |       |
| 2000  | -10   | 11    | 3601  | -44   | 44    | 3002  | -6    | 10    | 203   | 15    | 15    | 1804  | 2     |       |
| 001   | -104  | 83    | 3801  | 1     |       | 3202  | 20    | 16    | 203   | -20   | *     | 2005  | 0     |       |
| 201   | -54   | 48    | 4001  | -2    |       | 3402  | -38   | 33    | 203   | -21   | 15    | 2005  | -4    |       |
| 401   | 24    | 22    | 4201  | -23   | 19    | 3602  | -9    |       | 203   | 8     |       | 4005  | -19   | 21    |
| 601   | -18   | 15    | 002   | 18    | 20    | 3802  | 23    | 22    | 2003  | -25   | 19    | 2005  | -26   | *     |
| 801   | -17   | 20    | 202   | 48    | 49    | 4002  | 14    | 10    | 004   | -17   | 22    | 4005  | 1     |       |
| 1001  | 12    | 13    | 402   | -12   |       | 003   | 16    | 14    | 204   | 33    | 35    | 6005  | -9    |       |
| 1201  | -42   | 52    | 602   | 18    | 18    | 203   | -75   | *     | 404   | 25    | 27    | 8005  | -50   | 34    |
| 1401  | -4    |       | 802   | 37    | 40    | 403   | -4    | 9     | 604   | -9    |       | 1005  | 9     | 13    |
| 1601  | 0     |       | 1002  | -15   | 14    | 603   | -3    |       | 804   | 25    | *     | 1205  | -16   | 18    |

Table 3.  $h0l$  structure factors for doloresite

| $h_10l_1$ | $h_20l_2$ | $F_{1c}$ | $F_{2c}$ | $F'_{1c}$ | $F'_{2c}$ | $h_10l_1$ | $h_20l_2$ | $F_{1c}$ | $F_{2c}$ | $F'_{1c}$ | $F'_{2c}$ |
|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|
| 200       | 200       | -12      | -12      | 16        |           | 1202      | 1602      | 37       | 31       | 48        | 45        |
| 400       | 400       | 16       | 16       | 23        | 23        | 1402      | 1802      | 13       | -2       | 13        | 13        |
| 600       | 600       | 98       | 98       | 138       | 134       | 1602      | 2002      | -5       | 19       | 20        | 22        |
| 800       | 800       | -25      | -25      | 35        | 33        | 1802      | 2202      | 16       | 7        | 17        | 23        |
| 1000      | 1000      | 34       | 34       | 48        | 46        | 203       | 203       | -4       | -28      | 29        | 34        |
| 1200      | 1200      | 42       | 42       | 59        | 55        | 003       | 603       | 15       | 10       | 18        | 10        |
| 1400      | 1400      | -20      | -20      | 28        | 25        | 203       | 803       | -70      | -14      | 71        | 72        |
| 1600      | 1600      | -1       | -1       | 1         |           | 403       | 1003      | -6       | -27      | 28        | 34        |
| 1800      | 1800      | 19       | 19       | 26        | 13        | 603       | 1203      | 0        | 17       | 17        | 21        |
| 2000      | 2000      | -7       | -7       | 10        |           | 803       | 1403      | -39      | -6       | 40        | 36        |
| 2200      | 2200      | 9        | 9        | 12        |           | 1003      | 1603      | 7        | -20      | 21        | 18        |
| 001       | 201       | -105     | 39       | 111       | 109       | 1203      | 1803      | -13      | 3        | 14        |           |
| 201       | 401       | -55      | -79      | 96        | 115       | 1403      | 2003      | -18      | -16      | 24        | 24        |
| 401       | 601       | 27       | -58      | 64        | 55        | 1603      | 2203      | 5        | -4       | 6         |           |
| 601       | 801       | -5       | 14       | 15        | 17        | 404       | 404       | 13       | 13       | 18        |           |
| 801       | 1001      | -17      | -110     | 111       | 126       | 604       | 604       | 35       | -5       | 36        | 36        |
| 1001      | 1201      | 10       | -9       | 13        | 17        | 804       | 804       | -15      | 41       | 44        | 44        |
| 1201      | 1401      | -33      | 9        | 34        | 33        | 1004      | 1004      | 29       | -2       | 29        | 26        |
| 1401      | 1601      | -5       | -35      | 34        | 32        | 1204      | 1204      | 25       | -8       | 24        | 18        |
| 1601      | 1801      | 7        | -1       | 7         |           | 1404      | 1404      | -7       | 17       | 18        | 13        |
| 1801      | 2001      | -19      | -1       | 19        | 18        | 1604      | 1604      | 11       | 0        | 11        |           |
| 2001      | 2201      | -1       | -13      | 13        | 17        | 1804      | 1804      | 6        | -1       | 6         |           |
| 202       | 202       | -19      | -19      | 27        | 26        | 2004      | 2004      | -3       | 11       | 12        | 15        |
| 002       | 402       | 17       | 12       | 21        | 21        | 405       | 605       | -1       | -10      | 10        |           |
| 202       | 602       | 45       | 17       | 48        | 50        | 605       | 805       | -14      | -22      | 26        | 25        |
| 402       | 802       | -9       | 10       | 13        |           | 805       | 1005      | 1        | -7       | 7         |           |
| 602       | 1002      | 7        | 64       | 64        | 65        | 1005      | 1205      | -2       | -11      | 11        | 12        |
| 802       | 1202      | 28       | -6       | 29        | 28        | 1205      | 1405      | -11      | -11      | 15        | 16        |
| 1002      | 1402      | -9       | 12       | 15        |           | 1405      | 1605      | 0        | 3        | 3         |           |

measurement represents the composite of two reflections,  $h_10l_1$  and  $h_20l_2$  as indicated in the table. The structure factors are calculated from the parameters of phase B, but with an overall temperature factor of  $B = 4.0 \text{ \AA}^2$ . The composite structure factor is  $F'_c = \sqrt{F_{1c}^2 + F_{2c}^2}$ .

In these tables,  $F_c$  and  $F_o$  represent calculated and observed structure factors, respectively. The unit-cell dimensions, structure parameters on which the calculated structure factors are based, powder data, and all other available information are given in the paper listed below.

## Bemerkung zu der Arbeit von E. KORDES: Berechnung der Ionenradien allein aus den Ionenabständen<sup>1</sup>

Von HANS GUNTHER HEIDE

Institut für Elektronenmikroskopie am Fritz-Haber-Institut  
der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 16. Oktober 1961)

Frühere Versuche von E. KORDES, die Ionenradien entweder aus den Ionenabständen allein oder unter zusätzlicher Benutzung der Refraktion zu berechnen, waren bereits ausführlich kritisiert worden<sup>2</sup>. In der jetzt zitierten Arbeit glaubt KORDES, nunmehr einen Weg zu einer gewissermaßen voraussetzungslosen Berechnung der Ionenradien gefunden zu haben. Der entscheidende Ausgangspunkt der Berechnungen ist die angegebene Beziehung für isoelektronische, gleichwertige Ionenpaare:

$$r_+ / r_- = K \sqrt{Z_- / Z_+}.$$

Diese Beziehung findet KORDES „empirisch“, wozu er die Ionenradien von GOLDSCHMIDT, PAULING und ZACHARIASEN benutzt. Das muß in diesem Zusammenhang als unzulässig angesehen werden. Würde man ein anderes Radiensystem benutzen, z. B. indem man zu den gebräuchlichen Kationenradien 0,2 Å addierte und von allen Anionenradien 0,2 Å subtrahierte, so würde man nicht nur eine andere Konstante  $K$ , sondern überhaupt nicht mehr die obige Beziehung erhalten. Mit der Annahme der Gültigkeit dieser Beziehung wird aber gerade die Paulingsche Aufteilung der Radiensummen auf Einzelradien im voraus in die Berechnungen hineingesteckt. So stimmen schließlich die von KORDES berechneten Radien auch wieder mit den Werten von GOLDSCHMIDT, PAULING und ZACHARIASEN überein. Man kann dies jedoch nicht als neues Ergebnis betrachten.

<sup>1</sup> E. KORDES, Berechnung der Ionenradien allein aus den Ionenabständen. Z. Kristallogr. **115** (1961) 169–184.

<sup>2</sup> H. G. HEIDE, Zur Definition der Ionenradien. Z. physik. Chem. **205** (1955) 167–174. (Auf S. 171 dieser Arbeit muß es in der Formel und im Text richtig heißen  $KC$ , statt  $K/C$ ).

## Buchbesprechung

F. DONALD BLOSS, **An introduction to the methods of optical crystallography.**  
Holt, Rinehart and Winston, New York 1961, VII + 294 pages, \$7.00

This volume, as implied to some extent by its title, has been designed by the author to serve as a practical elementary guide to the identification of minerals by optical methods. As such, the book strikes a good balance between theory and practical detail, making it suitable for a course with accompanying laboratory exercises.

The book starts by presenting the properties of light and lenses and thus provides background upon which an understanding of the polarizing microscope and the interaction of light with crystals is to be built. The latter subject is described completely in terms of one surface—the optical indicatrix. The author's intent here has been to avoid bewildering the student through the presentation of several reference surfaces in rapid succession. This philosophy is sound in an elementary text, but the reviewer feels that limited use of other surfaces (in Huygens' constructions, for example) might give the student additional physical insight into the manner in which light travels in crystals.

Problems are included in the first few chapters. This is a welcome addition, and one wishes it were continued in later chapters. It is regrettable, however, that many of the problems are not more challenging and designed to involve more than mere substitution into simple formulae which, in turn, have only been stated as such in the text.

The text is profusely illustrated with figures which are, in general, outstanding. Very effective use has been made of shading to make clear the three-dimensional nature of the drawings. This clarity is often partially offset, however, by the fact that many of the figures are not drawn as correct orthographic views. Rather, many are drawn in pseudo-perspective or in a pseudo-orthographic view with one plane of the object parallel to the plane of the page. The geometry of Fig. 2 – 1, for example, is extremely misleading, although it presents a relatively simple concept. Also, for some reason, a few of the figures (e. g., 7 – 22, 9 – 10) are greatly oversize, extending from the binding of the book almost completely to the edge of the page. This gives an unpleasant impression of crowding.

Nearly one-sixth of the book is occupied by determinative tables which list about a thousand minerals. These are included so that the student need not "consult three different types of books—one for theory, one for practical methods and a third for determinative tables . . ." The reviewer feels that the author has been only two-thirds successful. No mineral formulae or physical properties (with the exception of color and specific gravity for the isotropic minerals) are given. There is no indication, except by multiple entries, that the refractive

indices for minerals of variable composition may vary over wide ranges. In view of the fact that tables as encyclopedic as LARSEN and BERMAN's are available for well under a dollar in cost, the reviewer feels that the inclusion of these tables in the book is not justified.

The reviewer would like to suggest that this, as well as many other texts on optical crystallography, might benefit from a more sophisticated and rigorous introduction to the physics of light. It is not, to be sure, the purpose of such books to dwell at length on this aspect of the subject, but these days many students probably encounter optical crystallography at a stage in their studies at which they have already had an introduction to electromagnetic theory. In the event that they have not, surely the student who is expected to thread his way through the intricacies of the indicatrix could be expected to master a more rigorous understanding of the nature of light. Concepts such as the electric-field vector and the Poynting vector, if introduced in the book, would do much to clarify the distinction between ray and wave directions, and could eliminate such misleading concepts as "vibration direction" or descriptions such as light energy streaming along its path "by means of transverse displacements of particles from their rest positions".

The above criticisms should not, however, obscure the fact that the author has presented a text which has been carefully prepared with the needs of the beginning student in mind. The material has been well organized and new concepts follow logically from material which has been developed earlier. Within the boundaries he has established for himself, the author has done a creditable job. The book is not *the* text on optical crystallography, but then the author has not intended it to be. Instructors of an elementary course which is primarily practically oriented would do well to examine this book when selecting a text.

*Bernhardt J. Wuensch*

### Erratum

In the article "A new structural type of metaborate anion" by P. SMITH, S. GARCÍA-BLANCO and L. RIVOIR [*Z. Kristallogr.* **115** (1961) 460–463] the correct value of the B–B distance should be 2.64 Å. not 1.87 Å as quoted on p. 463.



## Autorenregister zu Band 116

- BAMBAUER, H. U., BRUNNER, G. O.,  
und LAVES, F., 173—181.
- BERTHOLD, H. J., 290—313.
- BRUNNER, G. O., s. BAMBAUER, H. U.
- BUERGER, M. J., 430—467.
- CRUICKSHANK, D. W. J., s. JONES,  
D. W.
- DENT GLASSER, L. S., s. GLASSER, F. P.
- ECKART, D. W., s. KOHN, J. A.
- ECKHARDT, F.-J., 36—47.
- ENTWISTLE, R. F., and IBALL, J.,  
251—262.
- EVANS, H. T., JR., 482—483.
- FISCHER, K., und HAHN, TH., 27—35.
- FRASSON, E., and PANATTONI, C.,  
154—156.
- GARCÍA-BLANCO, S., s. SMITH, P.
- GISSLER, W., REINSCH, CH., SPRIN-  
GER, T., und WIEDEMANN, W.,  
328—344.
- GLASSER, F. P., and DENT GLASSER,  
L. S., 263—265.
- HAHN, TH., s. FISCHER, K.
- HASE, W., und KLEINSTÜCK, K.,  
48—59.
- HAUSSÜHL, S., 371—405.
- HEIDE, H. G., 484.
- HOFFER, A., 83—100.
- IBALL, J., s. ENTWISTLE, R. F.
- JONES, D. W., and CRUICKSHANK, D.  
W. J., 101—125.
- KÄSS, M., und MAGUN, S., 354—370.
- KENNEDY, S. W., and PATTERSON,  
J. H., 143—148.
- KLEBER, W., und WITZKE, H.-D.,  
126—133.
- KLEINSTÜCK, K., s. HASE, W.
- KOHN, J. A., and ECKART, D. W.,  
134—142.
- LACMANN, R., 13—26.
- LAVES, F., s. BAMBAUER, H. U.
- LECIEJEWICZ, J., 345—353.
- LENNÉ, H.-U., 190—209.
- LINDQUIST, I., s. STRANDBERG, B.
- LIPSCOMB, W. N., s. RAMAN, S.
- MAGUN, S., s. KÄSS, M.
- MITRA, S. S., 149—153.
- OSWALD, H. R., 210—219.
- PANATTONI, C., s. FRASSON, E.
- PATTERSON, J. H., s. KENNEDY, S. W.
- PAWLEY, G. S., 1—12.
- PISTORIUS, C. W. F. T., 220—250.
- PLIETH, K., und RUBAN, G., 161—172.
- RAMAN, S., and LIPSCOMB, W. N.,  
314—327.
- REINSCH, CH., s. GISSLER, W.
- RICHARDS, J. P. G., 467—481.
- RIVOIR, L., s. SMITH, P.
- ROSENSTEIN, R., s. STRANDBERG, B.
- RUBAN, G., s. PLIETH, K.
- SADANAGA, R., and TAKÉUCHI, Y.,  
406—429.
- SCHAIRER, J. F., s. SCHREYER, W.
- SCHREYER, W., and SCHAIRER, J. F.,  
60—82.
- SMITH, P., GARCÍA-BLANCO, S., and  
RIVOIR, L., 486.
- SPRINGER, T., s. GISSLER, W.
- STRANDBERG, B., LINDQUIST, I., and  
ROSENSTEIN, R., 266—289.
- SUBRAMANIAN, E., 182—189.
- TAKÉUCHI, Y., s. SADANAGA, R.
- WIEDEMANN, W., s. GISSLER, W.
- WITZKE, H.-D., s. KLEBER, W.

## Sachregister zu Band 116

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten)

- |  |   |
|--|---|
| <p> <math>\alpha</math>-AlB<sub>12</sub> 134—142.<br/> <math>\gamma</math>-AlB<sub>12</sub> 134—142.<br/> AlN 126—133.<br/> <math>\delta</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 190—209.<br/> <math>\theta</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 190—209.<br/> <math>\gamma</math>-AlOOH 190—209.<br/> Alaune 371—405.<br/> Bergkristall 173—181.<br/> Böhmit 190—209.<br/> <i>bis</i>-N-Butylsalicylaldimin-Zn 154—156.<br/> <i>bis</i>-N-Butylsalicylaldimin-Co 154—156.<br/> C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>S<sub>3</sub> 290—313.<br/> C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cu 266—289.<br/> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>K · <math>\frac{1}{2}</math>H<sub>2</sub>O 468—481.<br/> C<sub>12</sub>H<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub> 161—172.<br/> C<sub>17</sub>H<sub>14</sub> 251—262.<br/> C<sub>13</sub>H<sub>12</sub> 251—262.<br/> Ca<sub>2</sub>BaSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 263—265.<br/> CaHPO<sub>4</sub> 101—125.<br/> Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 101—125.<br/> Chrysen 251—262.<br/> CoSO<sub>4</sub> 220—250.<br/> Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> 210—219.<br/> CuSO<sub>4</sub> 220—250.<br/> 1 : 2-Cyclopentenophenanthren<br/> 251—262.<br/> D<sub>2</sub>O 328—344.<br/> Doloresit 482—483. </p> | <p> <i>p,p'</i>-Dichlordiphenylamin 161—172.<br/> Eis 328—344, 354—370.<br/> FeSO<sub>4</sub> 220—250.<br/> Gerhardtit 210—219.<br/> Glimmer 406—429.<br/> H<sub>2</sub>O 354—370.<br/> Häggit 482—483.<br/> Kupfer(II)monoglycylglycin-Tri-<br/> hydrat 266—289.<br/> Kaolinit 36—47.<br/> MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 60—82.<br/> MnSO<sub>4</sub> 220—250.<br/> Monetit 101—125.<br/> Muskowit 36—47.<br/> Muskowit-Illit 36—47.<br/> NiSO<sub>4</sub> 220—250.<br/> Perchlordimethyltrisulfid 290—313.<br/> Phlogopit 406—429.<br/> <math>\alpha</math>-Quarz 60—82, 83—100, 173—181.<br/> <math>\beta</math>-Quarz 60—82.<br/> SiO<sub>2</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 60—82.<br/> TeO<sub>2</sub> 345—353.<br/> Thalliumnitrat III 143—148.<br/> TiNO<sub>3</sub> 143—148.<br/> V<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 3H<sub>2</sub>O 482—483.<br/> V<sub>6</sub>O<sub>11</sub> · 5H<sub>2</sub>O 482—483.<br/> Zn<sub>4</sub>O(BO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> 486.<br/> ZnSO<sub>4</sub> 220—250. </p> |
|--|---|



JUL 15 1982

SCI. LIB

JUL 19 '82

10-19-07

10-26-07

SC LIB REC'D

OCT 13 2007





3 8198 307 005 544

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

4w

